Peter Atkins

Oxford University

Loretta Jones

University of Northern Colorado

Exercícios selecionados por **Kenton Whitmire**, *Rice University*

Tradução

Ignez Caracelli (LaCrEMM – DQ – UFSCar)
Julio Zukerman-Schpector (LaCrEMM – DQ – UFSCar)
Robinson L. Camillo (LaCrEMM – DQ – UFSCar)
Francisco C. D. Lemos (LaCrEMM – DQ – UFSCar)
Regina Helena de Almeida Santos (IQSC – USP)
Maria Teresa do Prado Gambardella (IQSC – USP)
Paulo Celso Isolani (IQ – USP)
Ana Rita de Araújo Nogueira (EMBRAPA)
Elma Neide V. M. Carilho (EMBRAPA)

Coordenação

Ignez Caracelli e Julio Zukerman-Schpector

Reimpressão 2002 sob a supervisão de

Paulo Sérgio Santos
Diretor do Instituto de Química da USP

Porto Alegre, 2001

CAPÍTULO 6 TERMODINÂMICA: A PRIMEIRA LEI

CAPÍTULO 7 TERMODINÂMICA: A SEGUNDA E A TERCEIRA LEI

CAPÍTULO 8 EQUILÍBRIO FÍSICO

CAPÍTULO 9 EQUILÍBRIO QUÍMICO

CAPÍTULO 10 ÁCIDOS E BASES

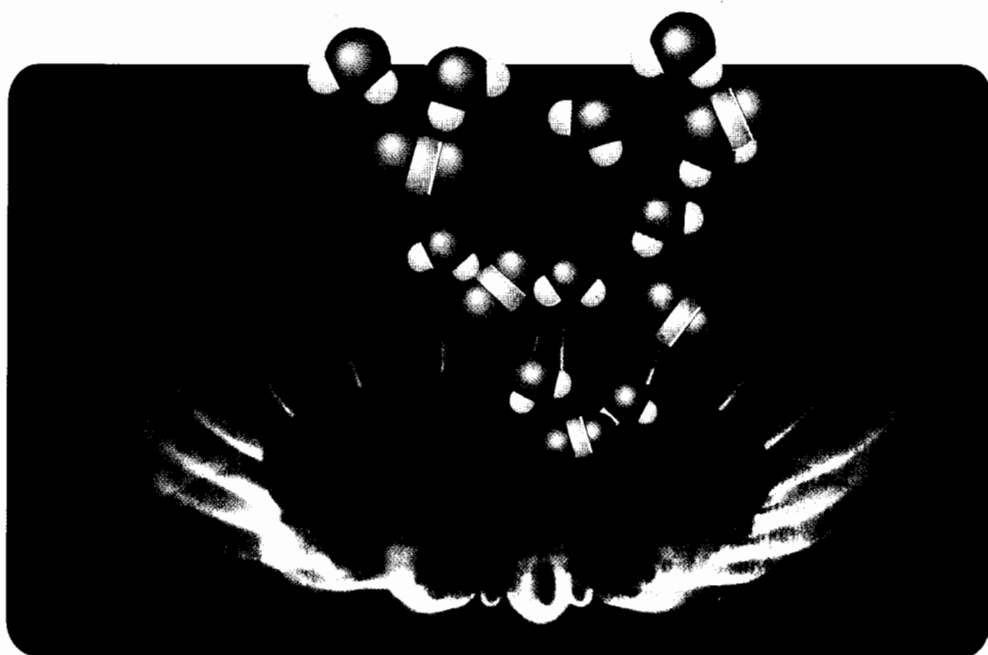
CAPÍTULO 11 EQUILÍBRIOS EM FASE AQUOSA

CAPÍTULO 12 ELETROQUÍMICA

CAPÍTULO 13 CINÉTICA QUÍMICA

CAPÍTULO 14 OS ELEMENTOS: OS QUATRO PRIMEIROS GRUPOS PRINCIPAIS

CAPÍTULO 6

Quando gás natural, na maior parte gás metano, CH_4, queima, formam-se dióxido de carbono e moléculas de água. O rearranjo das ligações — a quebra das ligações C — H e O — O e a formação das ligações H — O e C — O — produz uma grande quantidade de energia na forma de calor.

Por que precisamos conhecer este assunto?

Como a energia domina toda mudança química, a termodinâmica — o estudo das transformações de energia — é essencial à química. A termodinâmica explica por que as reações ocorrem. Também nos leva a predizer o calor requerido ou produzido pelas reações químicas. A produção de calor é parte essencial na avaliação do aproveitamento de compostos como combustíveis e alimentos, e a primeira lei da termodinâmica permite-nos discutir estes tópicos sistematicamente. O assunto, neste capítulo, fornece os fundamentos para os capítulos seguintes, em particular o Capítulo 7, que trata da força motriz das reações químicas — porque elas ocorrem e em qual direção se espera que elas aconteçam.

O que precisamos conhecer previamente?

Este capítulo assume que temos conhecimentos sobre energia (Seção A) e as leis dos gases ideais (Capítulo 4). Algumas das interpretações referem-se às forças intermoleculares (Seções 4.14 e 5.1–5.5). O assunto aqui baseia-se na introdução das ligações iônicas e das forças de ligação das Seções 2.1, 2.2, 2.16 e 2.17.

Termodinâmica: A Primeira Lei

O estudo da **termodinâmica**, transformações da energia, divide-se naturalmente em duas partes. A *primeira lei* preocupa-se em observar as variações de energia e permite-nos calcular, por exemplo, quanto calor uma reação produz. A *segunda lei*, que é assunto do capítulo seguinte, explica porque algumas reações ocorrem mas outras não. Ambas as leis são resultado de experimentos com a matéria e são independentes de qualquer modelo que leve em conta a estrutura microscópica da matéria — você pode usar a termodinâmica mesmo se você não acredita na existência de átomos! Entretanto, podemos interpretar ambas as leis em termos de modelos baseados no comportamento dos átomos e moléculas, e assim aprofundarmos nossa compreensão sobre as propriedades da matéria. Para avançar na conexão entre átomos e a matéria, temos que reconhecer que a última é constituída de grande número de átomos. A **termodinâmica estatística** é a interpretação das leis da termodinâmica em termos do comportamento de grande número de átomos e moléculas que compõe uma amostra típica. Estaremos movendo-nos entre estes dois níveis de explicação, porque um conhecimento de como o comportamento molecular contribui para as propriedades da matéria, enriquecerá nossa compreensão da termodinâmica e desenvolverá nosso conhecimento sobre as propriedades da matéria.

Sistemas, estados e energias

Entalpia

A entalpia de uma mudança química

Sistemas, estados e energias

Antigamente , o calor era entendido como sendo um fluido chamado *calórico* , que fluía de uma substância quente a uma mais fria. O engenheiro francês Sadi Carnot (Fig. 6.1), que ajudou a estabelecer as bases da termodinâmica, acreditava que o trabalho resultava de um fluxo de calórico, como a água gira uma roda d'água. Alguns resultados de Carnot sobrevivem, mas sabemos que o calórico é um mito. Não muito após Carnot ter proposto suas idéias, no começo do século XIX, o físico inglês James Joule mudou o curso da ciência com a sugestão de que o calor é uma forma de energia (Fig. 6.2). De fato, ele foi além: como ele encontrou que poderia aumentar a temperatura das substâncias ou por aquecimento ou realizando trabalho sobre elas (por exemplo, agitando-as vigorosamente), propôs que calor e trabalho são formas de energia e que um pode converter-se no outro. Nossa primeira tarefa é ver o que significam todos estes termos, por eles serem o coração da termodinâmica .

6.1 Os sistemas

A termodinâmica está baseada em experimentos nos quais a energia é transformada de uma forma para outra e transferida de um lugar a outro. Por exemplo, a eletricidade pode ser gerada em uma estação de força mas usada em uma fábrica a uma grande distância; o alimento pode ser digerido em nosso estômago, mas a energia produzida pode ser usada em nossa cabeça. Para obter informações sobre a energia, dividimos o mundo em duas partes. A região na qual estamos interessados, tal como um recipiente com um gás, um copo de água ou uma mistura reacional, é chamada de **sistema** (Fig. 6.3). Tudo além disso, como um banho-maria no qual a mistura reacional pode estar imersa, é chamada de **vizinhança**. As vizinhanças são onde fazemos observações sobre a energia transferida para ou do sistema.

Um sistema pode ser aberto, fechado ou isolado (Fig. 6.4). Um **sistema aberto** pode trocar energia e matéria com as vizinhanças. Exemplos de um sistemas aberto são os motores de automóveis e o corpo humano. Um **sistema fechado** tem uma quantidade fixa de matéria, mas pode trocar energia com as vizinhanças. Exemplos de sistemas fechados são as bolsas de gelo usadas em ferimentos de atletas. Um **sistema isolado** não tem contato com as vizinhanças. Podemos pensar em um sistema rigorosamente fechado, com paredes isolantes térmicas. Uma boa aproximação para um sistema isolado pode ser café quente dentro de uma garrafa térmica.

FIGURA 6.1 Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796–1832)

FIGURA 6.2 James Prescott Joule (1818–1889)

Em termodinâmica, o mundo está dividido em um sistema e suas vizinhanças. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com suas vizinhanças; um sistema fechado pode trocar somente energia; um sistema isolado não pode trocar nada.

6.2 A energia e o trabalho

A propriedade fundamental em termodinâmica — no sentido que fornece uma base para a definição de seu principal conceito — é **trabalho,** ou movimento contra uma força. O trabalho é realizado quando um peso é levantado contra a força da gravidade. A reação em uma bateria realiza trabalho quando empurra uma corrente elétrica em um circuito. O gás em um cilindro — talvez uma mistura de gases quentes em um motor de automóvel — realiza trabalho quando empurra o pistão de volta. Podemos identificar um processo que realiza trabalho observando se, ao menos em princípio, pode ser capaz de levantar um peso. A expansão de um gás, por exemplo, pode ser usada para levantar um peso, porque o pistão pode estar conectado com um peso. Uma corrente elétrica produzida por uma bateria pode ser usada para levantar um peso se o circuito inclui um motor elétrico.

O trabalho que tem que ser feito para mover um objeto a uma certa distância contra uma força que se opõe é calculado multiplicando-se a força pela distância:

$$\text{Trabalho} = \text{força} \times \text{distância} \quad (1)$$

Como apontado antes e ilustrado na Seção A, a unidade do trabalho, e portanto da energia, é o *joule*, J, com

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2} \quad (2)$$

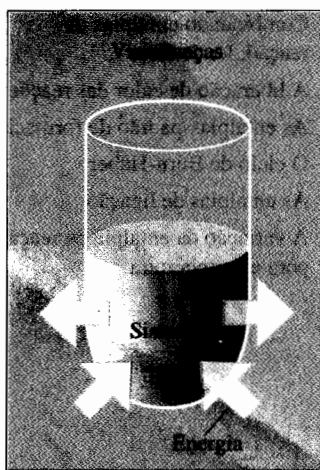



FIGURA 6.3 O sistema é uma amostra ou mistura reacional na qual estamos interessados. Fora do sistema, temos as vizinhanças. O sistema mais as vizinhanças é algumas vezes chamado de universo.

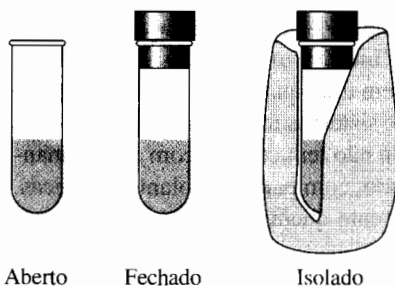



FIGURA 6.4 Classificamos qualquer sistema como uma das três formas. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com suas vizinhanças. Um sistema fechado pode trocar apenas energia, mas não matéria. Um sistema isolado não pode trocar nem matéria nem energia.

AUTOTESTE **6.1A** Calcule o trabalho necessário para uma pessoa de massa 65 kg ir de um andar a outro de uma casa, onde a diferença de altura é de 3,5 m. A diferença na energia potencial da pessoa é mgh, onde m é a massa, g a aceleração da gravidade (9,81 $m \cdot s^{-2}$), e h é a altura a subir.

[***Resposta***: 2,2 kJ]

AUTOTESTE **6.1B** Quanto trabalho é necessário para elevar 5,0 kg de água de uma profundidade de 30 m à superfície?

Em termodinâmica, a capacidade *total* de um sistema realizar trabalho é chamada sua **energia interna**, U. Um gás comprimido tem mais energia interna antes de se expandir que depois da expansão. Uma mola comprimida tem mais energia interna que uma mola descomprimida. Uma bateria carregada tem mais energia interna que uma bateria descarregada. O vapor tem uma energia interna mais alta que a mesma massa de água fria.

Não podemos medir a energia total de um sistema: o que podemos fazer é medir as *variações* na energia. Se um sistema realiza um trabalho de 15 J, ele consumiu uma parte de sua energia armazenada, e dizemos que sua energia interna diminuiu 15 J. Para representar esta mudança, escrevemos $\Delta U = -15$ J. Na termodinâmica, o símbolo ΔX significa uma diferença na propriedade X:

Einstein poderia ter discordado: ele poderia calcular a energia interna total a partir de mc^2, onde m é a massa do sistema. Ele poderia concordar, apesar disso, que, na prática, podemos somente medir variações de energia em química.

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}} \tag{3}$$

Um valor *negativo* de ΔX, como em $\Delta U = -15$ J, significa que o valor de X diminuiu durante a mudança e um valor *positivo*, significa que X aumentou.

Quando realizamos trabalho *sobre* um sistema, sua energia interna aumenta. Comprimir um gás dentro de um recipiente isolado termicamente aumenta sua energia interna, pois um gás comprimido pode realizar mais trabalho que um gás descomprimido. Comprimindo uma mola, transferimos energia para a mola: quando está totalmente comprimida, pode realizar mais trabalho que antes de ser comprimida (Fig. 6.5). Realizar trabalho sobre um sistema inclui, também, a passagem de corrente elétrica através deste, assim como carregamos a carga de uma bateria recarregável de um computador portátil. Se realizamos 15 J de trabalho sobre um sistema, aumentamos a capacidade do sistema de realizar trabalho em 15 J. Em outras palavras, a energia interna do sistema é aumentada em 15 J, e escrevemos $\Delta U = +15$ J.

Usamos o símbolo w para representar a energia transferida a um sistema pelo trabalho realizado, de modo que

$$\Delta U = w \tag{4}$$

assegurando que nenhum outro tipo de transferência tenha lugar. Se a energia *é transferida* a um sistema como trabalho (p. ex., comprimindo um gás), w é positivo; se a energia *deixa* o sistema como trabalho (p. ex., expandindo um gás), w é negativo. A energia interna de um sistema aumenta quando trabalho é realizado sobre ele (w é positivo) e diminui quando realiza trabalho (w é negativo).

Trabalho é a transferência de energia para um sistema por um processo que é equivalente ao aumento ou ao abaixamento de um peso. A energia interna de um sistema pode ser mudada pela realização de trabalho: $\Delta U = w$.

6.3 A origem molecular da energia interna

FIGURE 6.5 Quando comprimimos uma mola, a energia potencial dos átomos varia porque eles são concentrados. A energia interna da mola origina-se desse aumento na energia potencial.

Como podemos descrever a energia interna em termos das propriedades individuais dos átomos e moléculas que constituem o sistema? Energia interna é a energia armazenada em um sistema como energia cinética e energia potencial. Vimos na Seção A que a energia cinética é a energia devida ao movimento, e quanto mais rapidamente a molécula se move, maior sua energia cinética. Quando aquecemos um gás, as moléculas se movem mais rapidamente. Quando realizamos trabalho sobre um gás em um recipiente isolado, as moléculas também se movem mais rapidamente. Por exemplo, quando empurramos um pistão contra uma pressão oposta por um gás, o pistão atua como um bastão que se move muito lentamente. Ele realiza trabalho sobre o gás acelerando as moléculas a velocidades maiores, exatamente como você acelera

FIGURA 6.6 Os modos translacional e rotacional de moléculas e respectivas energias médias à temperatura T. (a) Um átomo ou molécula pode experimentar movimentos translacionais em três dimensões. (b) Uma molécula linear pode também girar em torno de dois eixos perpendiculares à linha dos átomos. (c) Uma molécula não-linear pode rotar em torno de três eixos perpendiculares.

uma bolinha de pingue-pongue quando você a acerta com uma raquete. Entretanto, o pistão no nosso exemplo é atingido com bilhões de bolas por segundo. O aumento na velocidade média das moléculas do gás corresponde a um aumento na energia cinética total das moléculas, e portanto a um aumento da energia interna do gás. Já vimos anteriormente (na Seção 4.12) que a velocidade média das moléculas de um gás fornece uma indicação da temperatura. de forma que um aumento na energia interna corresponde a um aumento na temperatura. O caso é que geralmente *um sistema a alta temperatura tem maior energia interna que o mesmo sistema a uma temperatura mais baixa.*

Moléculas podem mover-se de diferentes maneiras em um gás fazendo contribuições diferentes à sua energia cinética (Fig. 6.6). A energia cinética de um átomo ou molécula quando se desloca através do espaço é chamada de **energia cinética translacional**. Moléculas (em contraste com átomos) podem armazenar também energia como **energia cinética rotacional**. a energia cinética originária de seu movimento de rotação. Um terceiro modo de armazenar energia cinética para moléculas está na oscilação de seus átomos uns em relação aos outros: esta contribuição é chamada de **energia cinética vibracional**. Ainda que empurrar um pistão afete somente a energia translacional das moléculas de gás diretamente, colisões moleculares rapidamente asseguram que rotações são excitadas levando a estados de energia mais alta, de modo que as moléculas também armazenam energia interna nos seus modos rotacionais de movimento.

Vibrações moleculares não são excitadas a temperaturas próximas à temperatura ambiente porque elas requerem energia muito maior. A contribuição de cada **grau de liberdade**, cada modo diferente de movimento, pode ser estimado a partir da temperatura.

Como fazemos isso?

Um teorema fundamental da mecânica clássica chamado de **teorema da equipartição** (que não será deduzido aqui) estabelece que *a energia média de cada grau de liberdade de uma molécula a uma temperatura T é igual a* $\frac{1}{2}kT$. Nessa expressão simples, k é a constante de Boltzmann, uma constante fundamental com valor $1{,}38066 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}. A constante de Boltzmann está relacionada com a constante dos gases por $R = N_A k$, onde N_A é a constante de Avogadro. O teorema da equipartição é um resultado da mecânica clássica, portanto podemos usá-lo para o movimento translacional e rotacional das moléculas à temperatura ambiente e acima, onde a quantização não é importante, mas não podemos usá-lo com segurança para o movimento vibracional, exceto a altas temperaturas. Os próximos comentários aplicam-se portanto aos movimentos translacional e rotacional.

Uma molécula pode mover-se através do espaço ao longo de qualquer uma das três dimensões, por isso tem *três* graus de liberdade translacionais. Segue do teorema da equipartição que a energia média translacional de uma molécula em uma amostra à temperatura ambiente T é $3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$. A contribuição molar para a energia interna é portanto N_A vezes este valor, ou

$$U_m\,(\text{translação}) = \tfrac{3}{2}RT$$

Como $RT = 2{,}48$ kJ·mol^{-1} a 25°C, o movimento translacional das moléculas de gás contribui com cerca de 3,72 kJ·mol^{-1} para a energia interna molar da amostra a 25°C. Além das energias dos próprios átomos, esta é a única contribuição de um movimento à energia interna de um gás monoatômico, tal como o argônio ou qualquer outro gás nobre.

Uma ***molécula linear***, tal como qualquer molécula diatômica, dióxido de carbono e etino (acetileno), pode rotar em torno dos dois eixos perpendiculares à linha dos átomos, tendo portanto dois graus de liberdade rotacionais. Sua energia rotacional média é portanto $2 \times \frac{1}{2}kT = kT$ e a contribuição para a energia interna molar é N_A vezes este valor:

$$U_m\,(\text{rotação, linear}) = RT$$

ou cerca de 2,48 kJ·mol^{-1} a 25°C. A contribuição total ao movimento devido à energia interna molar de um gás de moléculas lineares é a soma das contribuições dos movimentos translacional e rotacional, ou $\frac{5}{2}RT$, ou cerca de 6,20 kJ·mol^{-1} a 25°C.

◀◀ Obtivemos essencialmente a mesma expressão por um argumento diferente na Seção 4.12 na discussão sobre a teoria cinética dos gases.

Uma molécula não-linear, como água, metano ou benzeno, pode rotar em torno de qualquer dos três eixos perpendiculares, de forma que terá três graus de liberdade rotacionais. A energia rotacional média de tal molécula é portanto $3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$. A contribuição da rotação à energia interna molar do gás de uma molécula não-linear, é portanto

$$U_m \text{ (rotação, não-linear)} = \frac{3}{2}RT$$

A 25°C, a contribuição rotacional à energia é 3,72 kJ·mol^{-1} (a mesma que a do movimento translacional), e a contribuição total do movimento para moléculas não-lineares é cerca de 7,44 kJ·mol^{-1}.

Mudanças na energia interna podem ocorrer também porque a energia potencial dos átomos e moléculas variam. A molécula de um gás ideal tem energia potencial nula porque não importa quanto as moléculas estejam perto umas das outras na amostra. Portanto compressão e expansão de um gás ideal não modifica a energia potencial das moléculas; ou seja, *para um gás ideal, a energia interna é independente do volume.* Uma molécula em um líquido ou em um sólido, entretanto, interage com seus vizinhos, e a energia potencial traz uma importante contribuição para a energia interna. Quando apertamos uma bola de borracha, fazemos as moléculas ficarem mais próximas, sua energia potencial aumenta, e a energia interna da bola aumenta. Em outras palavras, quando realizamos trabalho sobre o sistema (comprimindo a borracha), sua energia interna (sua capacidade de realizar trabalho, voltando à sua forma original) aumenta.

◀◀ Vimos na Seção A que a energia potencial é a energia devido à posição.

A energia interna é uma propriedade extensiva, portanto depende somente da quantidade de substância. Por exemplo, uma amostra de 50 g de uma substância tem duas vezes mais energia interna que uma amostra de 25 g da mesma substância sob as mesma condições.

◀◀ Como visto na Seção A, as propriedades extensivas são propriedades que dependem da quantidade da amostra; propriedades intensivas são independentes da quantidade.

A energia interna é armazenada como energias cinética e potencial moleculares. O teorema da equipartição pode ser usado para estimar as contribuições translacional e rotacional à energia interna de um gás ideal.

6.4 O calor

A energia interna de um sistema pode também ser alterada pela transferência de energia de ou para as vizinhanças como calor. *Calor* é um termo comum na conversação cotidiana, mas tem um significado especial em termodinâmica. Em termodinâmica, **calor** é a energia transferida como resultado de uma diferença de temperatura. A energia flui como calor de uma região de temperatura alta a uma região de temperatura baixa. Portanto, em um sistema com paredes sem isolamento térmico, se o sistema está mais frio que suas vizinhanças, a energia flui das vizinhanças para o sistema e a energia interna do sistema aumenta. O verbo *aquecer* significa transferir energia como calor; isto é, fazendo uso da diferença de temperatura. Quando aquecemos água em uma chaleira, a energia flui do aquecedor para a água mais fria e agita as moléculas de água a um movimento vigoroso.

A quantidade de energia transferida como calor é medida em joules, J. Entretanto, a unidade de energia que é largamente usada em bioquímica e campos correlatos, é a **caloria** (cal). A definição original de 1 cal dizia que é a energia necessária para elevar a temperatura de 1 g de água em 1°C. A definição moderna é:

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J (exatamente)} \quad (5)$$

Essa relação exata define a caloria em termo do joule; o joule é a unidade fundamental.

Um tipo de sistema que estudaremos tem as paredes isoladas termicamente. A paredes de uma garrafa térmica são isoladas termicamente porque o vácuo entre elas não permite que a energia seja transferida de uma parede para outra por moléculas, e sua superfície prateada reduz a transferência de energia por radiação. O termo técnico para a parede isolada termicamente é parede **adiabática**. Então, a garrafa térmica é uma boa aproximação para um recipiente adiabático. Não há fluxo de energia do ou para o sistema em um recipiente adiabático, mesmo se existe diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças. Entretanto, um recipiente adiabático pode permitir que seja realizado trabalho pelo ou no sistema.

A palavra *adiabática* vem do grego e significa "não passa através".

Um fluxo de energia através das paredes de um recipiente não-adiabático pode aumentar a temperatura do sistema. O conteúdo recém-aquecido do sistema pode então realizar mais trabalho do que realiza inicialmente. Por exemplo, supondo que introduzíssemos um gás em um recipiente rígido em contato com um aquecedor e então selássemos o recipiente. A energia fluiria para o gás; as moléculas acumulariam energia como aumento de energia cinética, e, como conseqüência, viajariam mais rápido. Este aumento na velocidade média corresponde a um aumento na temperatura do gás. Um aumento na temperatura, por sua vez, resulta em um aumento da pressão do gás confinado, e um gás à alta pressão pode realizar mais trabalho que um gás à baixa pressão. Portanto, como a amostra de gás pode agora realizar mais trabalho, a energia interna do gás foi aumentada.

Representamos a energia que é transferida *para o* sistema como calor como q. Portanto, se a energia interna foi alterada por aquecimento, isto é, pela transferência de energia como calor, então

$$\Delta U = q \quad (6)$$

Se energia entra no sistema como calor, então q é positivo; se energia deixa o sistema como calor, então q é negativo. Então, se 10 J de energia entram no sistema como resultado da diferença de temperatura, escrevemos $q = +10$ J, enquanto que se 10 J deixam o sistema, escrevemos $q = -10$ J. Em cada caso, $\Delta U = q$; mas no primeiro caso, a energia interna aumenta 10 J ($\Delta U = +10$ J), enquanto que no último, a energia interna diminui 10 J ($\Delta U = -10$ J).

Calor é a transferência de energia como resultado de uma diferença de temperatura. Quando a única transferência de energia é como calor, $\Delta U = q$.

6.5 A primeira lei

Geralmente, a energia interna de um sistema modifica-se como resultado de ambos, trabalho e calor. Por exemplo, o motor quente de um automóvel transfere energia para suas vizinhanças como ambos, calor e trabalho. Em geral, portanto, a variação na energia interna de um sistema é o resultado de ambas espécies de transferências, de modo que combinamos as Eqs. 4 e 6 e escrevemos

$$\Delta U = q + w \quad (7)$$

AUTOTESTE **6.2A** Um motor de automóvel realiza 520 kJ de trabalho e perde 220 kJ de energia como calor. Qual é a variação da energia interna do motor? Tratar motor, combustível e gases do escapamento como um sistema fechado.

[***Resposta***: −740 kJ]

AUTOTESTE **6.2B** Quando uma bateria elétrica aciona um tocador de CD, realiza 250 J de trabalho em um dado período. Enquanto a bateria está operando, 35 J de energia são perdidos como calor. Qual é a variação na energia interna da bateria?

Agora estamos prontos para encontrar a primeira lei da termodinâmica. É um fato experimental — um fato baseado em milhares de experimentos — que não podemos usar um sistema para realizar trabalho, deixá-lo isolado por um tempo, e então retornar a ele e achar sua energia interna no mesmo valor original. Esta observação pode ser resumida na **primeira lei da termodinâmica**:

A energia interna de um sistema isolado é constante.

A primeira lei está intimamente relacionada com a conservação de energia (Seção A) e é conseqüência dela. A primeira lei implica na equivalência de calor e trabalho com o significado de transferência de energia, mas "calor" é um conceito que aparece somente quando consideramos as propriedades de sistemas compostos de grande número de partículas. O conceito de "calor" não aparece na descrição de partículas isoladas.

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia interna de um sistema isolado é constante.

AUTOTESTE **6.3A** Um sistema foi aquecido usando 300 J de calor, enquanto sua energia interna diminuiu 150 J (ou seja $\Delta U = -150$ J). Calcular w. Foi realizado trabalho sobre o sistema ou o sistema realizou trabalho?

[***Resposta***: $w = -450$ J; trabalho realizado pelo sistema]

AUTOTESTE **6.3B** Um sistema tinha 200 J de trabalho realizado sobre ele, mas sua energia interna diminuiu somente 40 J. Calcular q. O sistema ganhou ou perdeu calor no processo?

6.6 As funções de estado

Grande parte da termodinâmica faz uso do conceito importante de **função de estado**, que é uma propriedade com um valor que depende somente do estado atual do sistema e é independente da maneira como esse estado foi atingido. Por exemplo, um recipiente contendo 100 g de água que foi aquecido a 25°C tem a mesma temperatura que 100 g de água que tenha sido aquecido a 100°C e depois resfriado a 25°C. A energia interna é também uma função de estado; então a energia interna de um recipiente de água a 25°C é a mesma, não importa qual a história de sua preparação. Funções de estado podem ser intensivas ou extensivas: temperatura é uma função de estado intensiva; energia interna é uma função de estado extensiva.

A importância das funções de estado na termodinâmica é que *se o sistema é alterado de um estado a outro, a variação na função de estado é independente de como a mudança foi produzida.* Uma função de estado é como a altitude em uma montanha (Fig. 6.7). Podemos tomar qualquer um dos diferentes caminhos entre dois pontos sobre a montanha, mas a variação na altitude entre os dois pontos será a mesma independente do caminho. Similarmente, se tomamos 100 g de água a 25°C e aumentamos a temperatura a 60°C, sua energia interna variará uma certa quantidade. Entretanto, se tomamos a mesma massa de água, aquecemos até a fervura, vaporizamos, condensamos o vapor, e resfriamos a 60°C, a mudança global na energia interna deverá ser exatamente a mesma que antes.

O trabalho realizado pelo sistema não é uma função de estado: depende de como a mudança foi produzida. Por exemplo, poderíamos deixar um gás a 25°C expandir à temperatura constante uns 100 cm^3 de duas maneira diferentes. No primeiro experimento, o gás poderia empurrar um pistão e então realizar uma quantidade de trabalho. No segundo experimento, o gás poderia expandir no vácuo e não realizar trabalho (nada tem a empurrar). A mudança no estado é a mesma em cada caso, mas o trabalho realizado pelo sistema é diferente: no primeiro caso, w é diferente de zero; no segundo caso, w é igual a zero. De fato, mesmo a linguagem cotidiana sugere que trabalho não é uma função de estado, porque nunca falamos de um sistema como possuidor de uma certa quantidade de "trabalho". Exatamente por essa razão escrevemos o trabalho realizado como w, não Δw, porque o último implicaria em uma diferença de dois "trabalhos".

Similarmente, calor não é uma função de estado. A energia transferida como calor a um sistema depende de como a mudança é produzida. Por exemplo, suponhamos que queremos aumentar a temperatura de 100 g de água de 25°C para 30°C. Um modo poderia ser fornecer energia como calor usando um aquecedor elétrico. Outro modo poderia ser agitar a água vigorosamente com pás. No último caso, toda energia requerida é transferida como trabalho, e não fornecida como calor. Então, no primeiro caso, q é diferente de zero, e no segundo caso, q é 0. Como calor não é uma função de estado, não deveríamos, em ciência, falar de um sistema possuidor de uma certa quantidade de "calor". Igualmente como para o trabalho, escrevemos a energia transferida como calor como q, não Δq.

Como a energia interna é uma função de estado, podemos escolher qualquer caminho conveniente entre os estados inicial e final de um sistema e calcular ΔU para o caminho. O resultado terá o mesmo valor de ΔU que o do caminho real entre os dois estados, mesmo se o caminho real for tão complicado que não seja possível calcular ΔU.

(a)

(b)

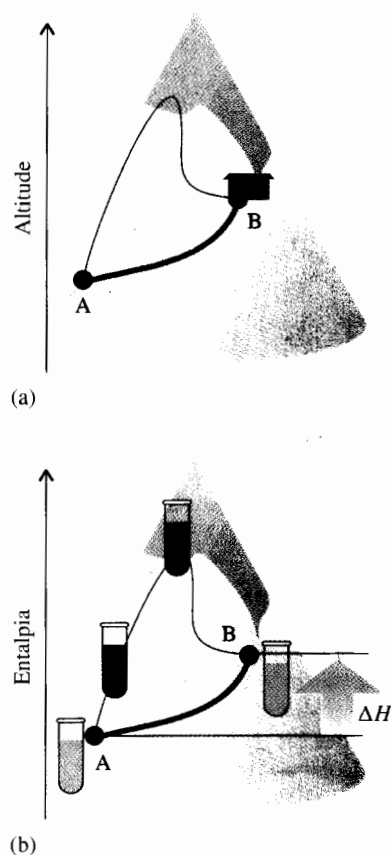



FIGURA 6.7 (a) A altitude de uma localidade em uma montanha é como uma propriedade de estado: não importa qual caminho você tenha escolhido entre dois pontos, a variação resultante de altitude é a mesma. (b) Entalpia é uma propriedade de estado: se um sistema varia de um estado A a um estado B (como esquematizado aqui), a variação resultante de entalpia é a mesma qualquer que seja o caminho — a seqüência de mudanças físicas ou químicas — entre os dois estados

Uma função de estado depende somente do estado em que se encontra o sistema. A mudança na função de estado entre dois estados é independente do caminho entre eles. A energia interna é uma função de estado; trabalho e calor não são.

6.7 O trabalho de expansão

Até aqui, não vimos como calcular o trabalho realizado por um sistema exceto para o caso simples de levantamento de um peso. Nesse ponto, começamos a considerar reações químicas reais tendo lugar em recipientes de vários tipos e começamos a explorar como a energia flui do sistema reacional para as vizinhanças, ou vice-versa.

Um sistema pode realizar duas espécies de trabalho. O primeiro tipo é o **trabalho de expansão**, que envolve uma variação no volume do sistema contra uma pressão externa. Por exemplo, um gás expandindo em um balão empurra a atmosfera e então realiza trabalho sobre ela. O segundo tipo de trabalho é um **trabalho de não-expansão**, trabalho que não envolve a variação de volume. Por exemplo, uma reação química pode realizar trabalho causando um fluxo de corrente elétrica, e nossos corpos realizarão trabalho movendo-se.

Primeiro, suponhamos uma reação química que tem lugar em um tubo selado e rígido. Podemos pensar em aquecer um pouco de carbonato de cálcio dentro de um recipiente até a decomposição em óxido de cálcio e dióxido de carbono. Um gás é produzido, mas como as paredes são rígidas, o sistema não pode realizar trabalho empurrando as paredes como se fossem um pistão. Isto é, *um sistema mantido a volume constante não pode realizar trabalho de expansão*. Vamos supor que o sistema não pode realizar outros tipos de trabalhos — por exemplo, a reação não ocorre dentro de uma célula elétrica, de forma que não podemos ter qualquer trabalho elétrico. Como o sistema não realiza nem trabalho de expansão nem qualquer outro tipo de trabalho, sabemos que $w = 0$. Portanto, de acordo com a primeira lei, e especificamente com a Eq.7, qualquer variação na energia interna do sistema origina-se da transferência de energia como calor entre o sistema e as vizinhanças, e podemos escrever

$$\text{A volume constante: } \Delta U = q \qquad \textbf{(8)}$$

Essa equação significa que podemos medir a variação na energia interna de um sistema a volume constante simplesmente monitorando a transferência de energia interna a ele como calor. Por sua vez, se a decomposição de umas poucas gramas de carbonato de cálcio absorve 16 kJ de energia como calor das vizinhanças ($q = +16$ kJ), concluímos que $\Delta U = +16$ kJ. Observe que o sinal de + é escrito explicitamente para valores positivos.

Suponhamos agora que as paredes são móveis, de modo que o sistema pode expandir-se quando a reação ocorre. Nesse ponto, vamos supor que a pressão externa é constante. Um gás confinado por um pistão que é livre para mover-se contra uma pressão externa é um exemplo de tal sistema (Fig. 6.8). A pressão externa atua sobre a face mais externa do pistão proporcionando a força que se opõe à expansão, e podemos desconfiar que a quantidade de trabalho realizado quando o sistema se expande um volume ΔV, é proporcional à pressão externa P_{ext}. Agora vamos ver como encontrar uma relação quantitativa entre o trabalho e a pressão externa.

Pressão externa, P_{ext}

Pistão

Variação no volume, ΔV

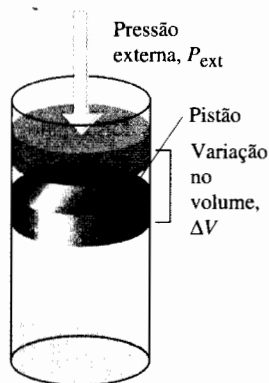



FIGURA 6.8 Um sistema realiza trabalho quando expande-se contra uma pressão externa. Aqui vemos um gás que empurra um pistão contra uma pressão P_{ext}. O trabalho realizado é proporcional à P_{ext} e a variação no volume, ΔV, que o sistema sofre.

Como fazemos isso?

A fórmula para calcular trabalho (força vezes distância) é dada na Eq.1. Como a pressão é força dividida por área, a força que se opõe à expansão é o produto da pressão que atua no lado de fora do pistão pela área do pistão. Portanto, se a pressão externa é P_{ext} e a área do pistão é A, a força que se opõe à expansão é $P_{ext}A$. Supondo que o pistão é deslocado por uma distância d, então o trabalho que o sistema faz é:

$$\text{Trabalho} = d \times P_{ext}A$$

Entretanto, o produto da área pelo deslocamento é igual à variação de volume da amostra:

$$d \times A = \Delta V$$

Logo, o trabalho realizado na expansão do gás é $P_{ext}\Delta V$. Agora, vamos acertar os sinais para nossa convenção. Quando um sistema se expande, perde energia como trabalho, então se ΔV é positivo, w é negativo. Podemos portanto escrever:

$$w = -P_{ext}\Delta V \qquad \textbf{(9)}$$

Essa expressão confirma que o trabalho realizado é proporcional à pressão externa; também mostra que o trabalho realizado é proporcional à variação de volume.

A Eq. 9 aplica-se a todos os sistemas. Em um gás, é mais fácil de visualizar, mas a expressão aplica-se também à expansão de líquidos e sólidos. Entretanto, a Eq. 9 aplica-se *somente quando a pressão externa é constante* durante a expansão.

Se a pressão externa é 0 (vácuo), segue da Eq. 9 que $w = 0$: *um sistema não realiza trabalho de expansão quando se expande no vácuo*, porque não há forças que se oponham. Você não realiza trabalho empurrando se nada há para empurrar contra.

Precisamos saber agora como manusear as unidades que aparecem quando se usa a Eq. 9. Se estamos usando unidades do SI, a pressão externa deverá ser expressa em pascals (1 Pa = 1 $kg{\cdot}m^{-1}{\cdot}s^{-2}$, Seção 4.2) e a variação de volume deve ser dada em metros cúbicos (m^3). O produto de 1 Pa e 1 m^3 é

$$1\ Pa{\cdot}m^3 = 1\ kg{\cdot}m^{-1}{\cdot}s^{-2} \times 1\ m^3 = 1\ kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2} = 1\ J \qquad \textbf{(10)}$$

Portanto, se trabalhamos em pascals e metros cúbicos, o trabalho é obtido em joules. Entretanto, poderíamos expressar a pressão em atmosferas e o volume em litros. Neste caso, seria desejável converter a resposta (em litro-atmosferas) para joules. O fator de conversão é obtido observando que 1 L = 10^{-3} m^3 e 1 atm = 101,325 Pa exatamente; portanto

$$\begin{aligned} 1\ L{\cdot}atm &= 10^{-3}\ m^3 \times 101{,}325\ Pa = 101{,}325\ Pa{\cdot}m^3 \\ &= 101{,}325\ J\ \text{(exatamente)} \end{aligned} \qquad \textbf{(11)}$$

EXEMPLO 6.1 Calculando o trabalho realizado pela expansão contra pressão constante

Suponhamos um gás que se expande 500 mL (0,500 L) contra uma pressão de 1,20 atm. O trabalho realizado é

$$w = -P_{ext}\Delta V = -(1{,}20\ atm) \times (0{,}500\ L) = -0{,}600\ L{\cdot}atm$$

e o trabalho em joules é

$$w = -(0{,}600\ L{\cdot}atm) \times \left(\frac{101{,}325\ J}{1\ L{\cdot}atm}\right) = -60{,}8\ J$$

O sinal negativo significa que a energia interna diminuiu 60,8 J quando o gás se expandiu.

AUTOTESTE **6.4A** A água expande-se quando congela. Quanto trabalho realiza uma amostra de 100 g de água quando congela a 0°C e estoura um cano de água quando a pressão externa é igual a 1,070 atm? As densidades da água e gelo a 0°C são 1,00 e 0,92 $g{\cdot}cm^{-3}$, respectivamente.

[***Resposta***: −0,9 kJ]

AUTOTESTE **6.4B** Os gases nos quatro cilindros de um motor de automóvel expandem de 0,22 L a 2,2 L durante um ciclo de ignição. Assumindo que o virabrequim exerce uma força constante equivalente à pressão de 9,60 atm, quanto trabalho o motor realiza em um ciclo?

Até agora, fixamo-nos em sistemas para os quais a pressão externa era constante. Vamos considerar o caso de um gás que se expande contra uma pressão externa variável. Em particular, consideramos o caso muito importante da **expansão isotérmica reversível** de um gás ideal. O termo *reversível*, como veremos mais detalhadamente, significa que *a pressão externa é equiparada à pressão do gás em cada estágio da expansão*. O termo **isotérmica** significa

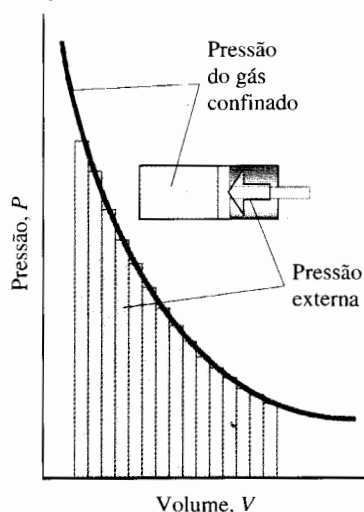



FIGURA 6.9 Quando um gás se expande reversivelmente, a pressão externa é equiparada à pressão do gás em cada estágio da expansão. Este arranjo (quando os passos correspondentes ao aumento no volume são infinitesimais) atinge o trabalho máximo.

que a expansão ocorre à temperatura constante. Na expansão isotérmica, a pressão do gás diminui à medida que se expande; então para que a expansão isotérmica seja reversível, a pressão externa deve reduzir-se gradualmente, passo a passo com a mudança de volume (Fig. 6.9). Para calcular o trabalho, temos que levar em conta a redução gradual na pressão externa.

Como fazemos isso?

Temos que usar cálculo integral, começando pela Eq. 9 escrita para uma variação infinitesimal de volume:

$$dw = -P_{ext}\,dV$$

Quando a pressão externa atinge a pressão do gás, P, a equação fica

$$dw = -P dV$$

A pressão do gás varia à medida que ele se expande; mas em qualquer estágio da expansão, ela está relacionada com o volume pela lei dos gases ideais, $PV = nRT$. Logo, podemos escrever

$$dw = -\frac{nRT dV}{V}$$

A mudança total é a soma destas contribuições infinitesimais à medida que o volume varia de seu estado inicial até seu valor final. Isto é, o trabalho é dado pela seguinte integral:

$$w = -\int_{V_{inicial}}^{V_{final}} \frac{nRT dV}{V} = -nRT \int_{V_{inicial}}^{V_{final}} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{final}}$$

A temperatura T foi colocada fora da integral porque permanece constante durante a expansão, e o resultado final foi obtido usando a integral-padrão

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

Encontramos que, para o gás ideal, o trabalho da expansão isotérmica reversível do volume $V_{inicial}$ ao volume V_{final} é

$$w = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{final}} \quad \textbf{(12)}$$

onde n é a quantidade de gás (em mols) no recipiente e T é a temperatura. Em alguns casos, são dadas as pressões inicial e final do gás, não os volumes inicial e final. Em tal caso, usamos a lei de Boyle (Eq. 4 na Seção 4.4) para escrever $V_{final}/V_{inicial} = P_{inicial}/P_{final}$, caso em que a Eq. 12 fica

$$w = -nRT \ln \frac{P_{inicial}}{P_{final}} \quad \textbf{(13)}$$

Antes de usar essas equações para calcular o trabalho de um processo reversível, vamos examinar o significado da "reversibilidade" neste contexto. Na linguagem cotidiana, um processo "reversível" é aquele que pode ocorrer em ambas direções. Este uso comum é refinado na ciência: na termodinâmica, um **processo reversível** é aquele que pode ser revertido por uma variação *infinitesimal* na variável. Por exemplo, se a pressão externa iguala-se exatamente à pressão do gás, o pistão não se move em direção alguma. Se a pressão externa diminui uma quantidade infinitesimal, o pistão se move para dentro. Se, ao contrário, a pressão externa é reduzida por uma quantidade infinitesimal, o pistão move-se para fora.

Expansão contra uma pressão externa que difere por uma quantidade finita (mensurável) é um **processo irreversível** no sentido que uma variação infinitesimal na pressão externa não reverte a direção de movimento do pistão. Por exemplo, se a pressão do sistema é 2,0 atm em algum estágio da expansão e a pressão externa é 1,0 atm, então uma variação infinitesimal na última não converte a expansão em compressão. Processos reversíveis são da maior importância em termodinâmica, e os encontraremos muitas vezes.

O trabalho realizado por um sistema sobre suas vizinhanças durante uma expansão contra uma pressão constante é calculado pela Eq. 9; para uma expansão reversível isotérmica de um gás ideal, o trabalho é calculado usando as Eqs. 12 ou 13. Um processo reversível é um processo que pode ser revertido por uma variação infinitesimal na variável.

EXEMPLO 6.2 Calculando a variação na energia interna devida à expansão

Suponhamos que 1,00 mol de um gás ideal a 292 K e 3,00 atm expande-se de 8,00 L a 20,00 L e uma pressão final de 1,20 atm por dois caminhos diferentes. (a) O caminho A é uma expansão reversível isotérmica. (b) O caminho B tem duas partes. No passo 1, o gás é resfriado a volume constante até sua pressão atingir 1,20 atm. No passo 2, é aquecido e expandido contra uma pressão constante de 1,20 atm até o volume chegar a 20,00 L. Determine, para cada caminho o trabalho realizado, o calor transferido e a variação de energia interna (w, q e ΔU).

ESTRATÉGIA Uma primeira boa medida é esquematizar o diagrama dos caminhos em um gráfico de P como função de V (Fig. 6.10a). Usamos a lei dos gases ideais para representar graficamente a expansão isotérmica. (a) Para uma expansão reversível isotérmica, usamos a Eq. 12 para calcular w. Esperamos que w seja negativo, porque a energia é perdida enquanto o trabalho é realizado. Não há forças intermoleculares em um gás ideal, de forma que a energia interna não muda quando se expande isotermicamente: $\Delta U = 0$. (b) No passo 1, o volume não varia, de modo que nenhum trabalho é realizado ($w = 0$). O passo 2 é um processo à pressão constante, de modo que usamos a Eq. 9 para calcular w. Como a energia interna é uma função de estado, e os estados inicial e final são os mesmo em ambos caminhos, ΔU para caminho B é o mesmo que para o caminho A. Em cada caso, encontramos q para o caminho inteiro utilizando $\Delta U = q + w$. Usamos 1 L·atm = 101,325 J para converter litro-atmosferas em joules.

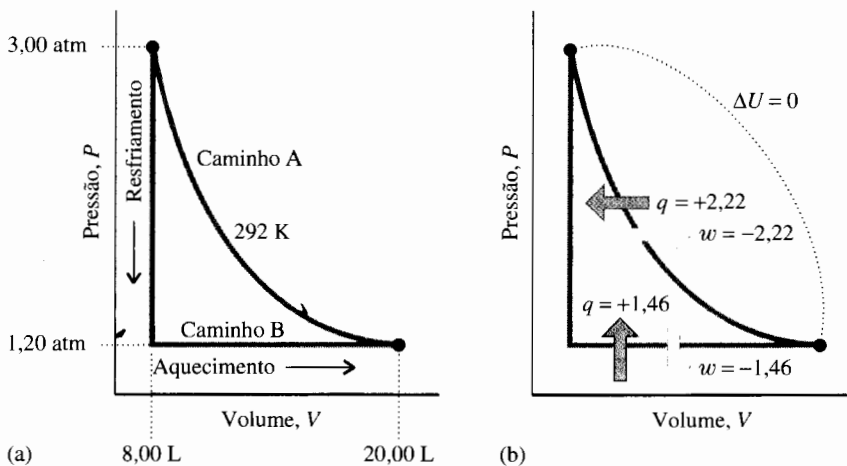



FIGURA 6.10 (a) Os dois caminhos entre os mesmos estados inicial e final e (b) transferências de calor e trabalho para cada caminho. Em cada caso, a mudança global na energia interna é a mesma (e 0).

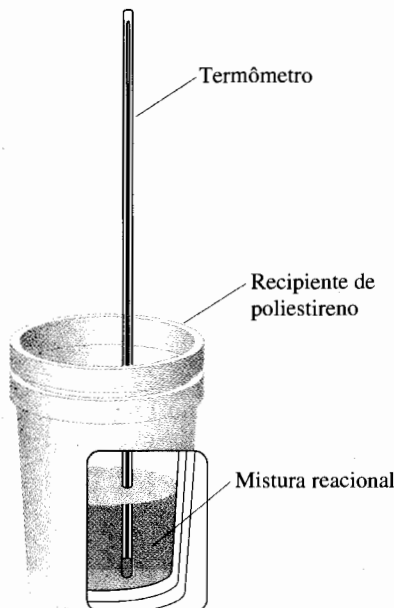



FIGURE 6.13 A quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação pode ser medida nesta versão rudimentar de um calorímetro. O recipiente externo de poliestireno atua como uma camada de isolamento para assegurar que nenhum calor entra ou sai do recipiente interno. A quantidade de calor liberado ou absorvido é proporcional à variação de temperatura do calorímetro.

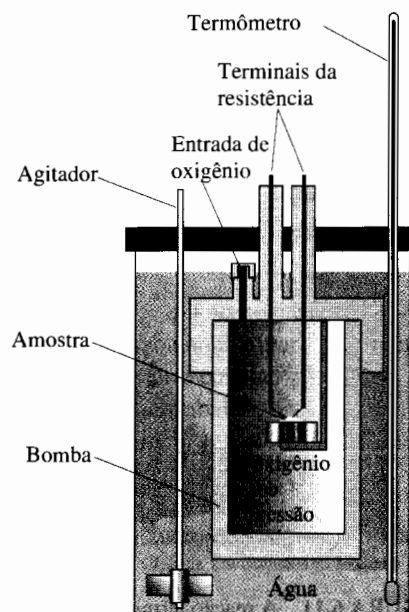



FIGURE 6.14 Uma bomba calorimétrica. A combustão se inicia com uma ignição elétrica. Uma vez que a combustão foi iniciada, a energia liberada como calor se difunde pelas paredes da bomba até a água. O calor liberado é proporcional à variação de temperatura do sistema inteiro.

EXEMPLO 6.3 Determinando a produção de calor através de um calorímetro calibrado

Suponha que tenhamos fornecido 80,0 kJ de calor para um calorímetro aquecendo-o eletricamente e que observamos que a temperatura do calorímetro aumenta 8,40°C; então

$$C_{cal} = \frac{q_{cal}}{\Delta T} = \frac{(+80,0\text{ kJ})}{(+8,40°\text{C})} = 9,52\text{ kJ}\cdot(°\text{C})^{-1}$$

Se, sob condições idênticas, uma reação ocorrendo no calorímetro resulta em um aumento na temperatura de 20,0°C para 25,2°C ($\Delta T = +5,2°C$), então

$$q_{cal} = (9,52\text{ kJ}\cdot(°\text{C})^{-1}) \times (5,2°\text{C}) = +50\text{ kJ}$$

Sabemos então que $q = -50$ kJ. Observe que a reação liberou energia.

AUTOTESTE 6.6A Uma reação ocorre em um calorímetro de capacidade calorífica 2,0 kJ·(°C)$^{-1}$. A temperatura do calorímetro aumentou 3,25°C. Qual é o valor de q para a mistura reacional?

[*Resposta*: –6,5 kJ]

AUTOTESTE 6.6B Uma reação ocorre em um calorímetro de capacidade calorífica 3,0 kJ·(°C)$^{-1}$. A temperatura do calorímetro aumentou 5,1°C. Qual é o valor de q para a mistura reacional?

Capacidades caloríficas, C, são também apresentadas para substâncias puras, não somente para o conjunto complicado de substâncias que compõe um calorímetro típico. Por exemplo, podemos informar a capacidade calorífica da água ou do cobre. Mais calor é necessário para aumentar até determinado ponto a temperatura de uma amostra grande de uma substância do que é necessário para aumentar a temperatura de uma amostra pequena; então a capacidade calorífica é uma propriedade extensiva: maior a amostra, maior a sua capacidade calorífica (Fig. 6.15). É portanto comum apresentar ou **a capacidade calorífica específica** (freqüentemente chamada somente "calor específico"), C_s, que é a capacidade calorífica dividida pela massa da amostra ($C_s = C/m$), ou **a capacidade calorífica molar**, C_m, a capacidade calorífica dividida pelo número de mols na amostra ($C_m = C/n$). Capacidade calorífica específica e capacidade calorífica molar são propriedades intensivas.

FIGURA 6.15 A capacidade calorífica de um objeto determina a variação na temperatura que foi conseguida com uma dada quantidade de calor: um objeto com uma grande capacidade calorífica requer uma grande quantidade de calor para provocar um dado aumento na temperatura. É uma propriedade extensiva, então um objeto grande (abaixo) tem uma capacidade calorífica maior que um objeto pequeno (alto) do mesmo material. A capacidade calorífica, em geral, também depende da temperatura.

As capacidades caloríficas específica e molar de algumas substâncias comuns são dadas na Tabela 6.1. Observe que, embora os valores das capacidades caloríficas específicas sejam listadas em joules por grau Celsius por grama ($J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$), poderiam ser igualmente apresentadas em joules por kelvin por grama ($J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$) com os mesmos valores numéricos, porque a variação em graus Celsius e Kelvin são as mesmas. Podemos calcular a capacidade calorífica de uma sustância a partir de sua massa e capacidade calorífica específica por um rearranjo da definição $C_s = C/m$ em $C = mC_s$. Então podemos usar

$$q = C\Delta T = mC_s\Delta T \quad \textbf{(15)}$$

para calcular o calor necessário para elevar a temperatura de um sistema por uma dada quantidade. Maior a capacidade calorífica, mais calor é necessário para provocar um dado aumento na temperatura. Uma palavra de alerta: capacidades caloríficas em geral dependem da temperatura, então usar a capacidade calorífica a uma única temperatura fornece somente uma indicação aproximada do calor necessário para conseguir um dado aumento de temperatura.

Capacidades caloríficas molares aumentam com o aumento da complexidade molecular, porque mais modos de armazenamento de energia ficam disponíveis à medida que aumenta o número de átomos. Observe que, na Tabela 6.1, os sólidos moleculares tem capacidades caloríficas molares maiores que as dos sólidos atômicos como metais: moléculas têm mais modos de armazenar energia na forma de movimento vibracional. Observe também que as capacidades caloríficas molares dos líquidos são maiores que aquelas de suas formas sólidas. No estado líquido, as moléculas estão livres para transladar, rotar bem como vibrar. As capacidades caloríficas molares do sódio líquido e sólido, que consistem de átomos (que não podem rotar), diferem por apenas 3 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. Em contraste, as capacidades caloríficas da

TABELA 6.1 Capacidades caloríficas específicas e molares de materiais comuns*

Material	Capacidade calorífica específica $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$	Capacidade calorífica molar $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
ar	1,01	–
benzeno	1,05	136
latão	0,37	–
cobre	0,38	33
etanol	2,42	111
vidro (Pyrex)	0,78	–
granito	0,80	–
mármore	0,84	–
polietileno	2,3	–
aço inoxidável	0,51	–
água: sólida	2,03	37
líquida	4,184	75
vapor	2,01	34

*Mais valores estão disponíveis nos Apêndices 2A e 2D; os valores apresentados assumem pressão constante.

água líquida e sólida, que consistem de moléculas (que podem rotar na fase líquida), diferem por cerca de 39 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Uma conseqüência da alta capacidade calorífica da água é que lagos e oceanos se congelam lentamente porque muito mais energia tem que ser extraída deles para baixar sua temperatura até o ponto de congelamento. Outra conseqüência é que instalações de aquecimento central podem transportar grandes quantidades de energia com um fluxo relativamente lento de água quente. A grande capacidade calorífica dos oceanos assegura que os dias mais frios de inverno não ocorrem até bem depois do solstício de inverno e que os dias mais quentes de verão não ocorrem até bem depois do solstício de verão: em cada caso, os oceanos atuam como um imenso reservatório térmico.

Transferências de calor são medidas usando um calorímetro calibrado. A capacidade caloríficas de um objeto é a razão do calor fornecido pelo aumento de temperatura produzido. Capacidades caloríficas molares dos líquidos são geralmente maiores que as da mesma substância na fase sólida. Capacidades caloríficas molares aumentam com o aumento da complexidade molecular.

EXEMPLO 6.4 Medindo a capacidade calorífica específica com um calorímetro simples

A capacidade calorífica de uma substância pode ser medida por um experimento simples. Adicione 50 g de água a 20,0°C a um calorímetro como o da Figura 6.13. Coloque então 21 g de ferro a 90,2°C no calorímetro. Vamos supor que a medida da temperatura final seja de 23,2°C. Qual é a capacidade calorífica específica do ferro?

ESTRATÉGIA Todo calor perdido pelo ferro é transferido para a água e o resto do calorímetro. Todo calor perdido ou ganho por cada substância é igual à sua capacidade calorífica multiplicada pelo aumento ou diminuição da temperatura; a capacidade calorífica é a capacidade calorífica específica multiplicada pela massa. A capacidade do reservatório de poliestireno é tão pequena que assumimos que pode ser desprezada. Portanto, podemos usar a Eq.15 para escrever

$$m(\text{metal})\ C_s(\text{metal}) \times (\text{diminuição na temperatura})_{\text{metal}}$$
$$= m(\text{água})\ C_s(\text{água}) \times (\text{aumento na temperatura})_{\text{água}}$$

Existe informação suficiente para encontrar o que queremos, a capacidade calorífica específica do metal.

SOLUÇÃO Substituímos os dados e resolvemos para obter, a capacidade calorífica específica do metal. Observe que a temperatura do ferro cai de 90,2°C para 23,2°C, ou seja 67,0°C, e a temperatura da água aumenta de 20,0°C para 23,2°C, ou seja 3,2°C. Portanto,

$$(21\text{g}) \times C_s(\text{metal}) \times (67{,}0°\text{C}) = (50\ \text{g}) \times (4{,}184\ \text{J}\cdot(°\text{C})^{-1}\cdot\text{g}^{-1}) \times (3{,}2°\text{C})$$

Isto é,

$$C_s(\text{metal}) = \frac{(50\ \text{g}) \times (4{,}184\ \text{J}\cdot(°\text{C})^{-1}\cdot\text{g}^{-1}) \times (3{,}2°\text{C})}{(21\text{g}) \times (67{,}0°\text{C})} = 0{,}48\ \text{J}\cdot(°\text{C})^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$$

AUTOTESTE 6.7A Uma peça de cobre de massa 19,0 g foi aquecida até 87,4°C e então colocada em um calorímetro que continha 55,5 g de água a 18,3°C. A temperatura da água aumentou para 20,4°C. Qual é o calor específico do cobre?

[***Resposta***: 0,38 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$]

AUTOTESTE 6.7B Uma liga de massa 25,00 g foi aquecida a 88,6°C e então colocada em um calorímetro que continha 61,2 g de água a 19,6°C. A temperatura da água aumentou para 21,3°C. Qual é a capacidade calorífica específica da liga?

EXEMPLO 6.5 Determinando o calor liberado por uma reação

Uma reação conhecida por liberar 1,78 kJ de calor ocorre em um calorímetro contendo 0,100 L de solução, como mostrado na Figura 6.13. A temperatura aumentou 3,65°C. Depois, 50 mL de ácido hidroclórico e 50 mL de hidróxido de sódio aquoso foram misturados no mesmo calorímetro e a temperatura subiu 1,26°C. Qual é o calor liberado pela reação de neutralização?

ESTRATÉGIA Primeiro, calibre o calorímetro. Para isso, calcule a capacidade calorífica a partir da informação sobre a primeira reação. Para este passo, usamos a expressão

$$C_{cal} = \frac{q_{cal}}{\Delta T}$$

Então usamos o valor da capacidade calorífica para converter o aumento de temperatura causado pela reação de neutralização em calor liberado pela reação. Para este passo, usamos a mesma equação rearranjada: $q_{cal} = C_{cal}\Delta T$, mas ΔT é a variação na temperatura observada durante a reação, e podemos então converter o valor de q_{cal} a q para a mistura reacional, $q = -q_{cal}$. Então usamos

$$q = -q_{cal} = -C_{cal}\Delta T$$

Observe que o calorímetro contém o mesmo volume de líquido em ambos os casos, então sua capacidade calorífica é a mesma.

SOLUÇÃO A capacidade calorífica do calorímetro é

$$C_{cal} = \frac{1{,}78\,\text{kJ}}{3{,}65°\text{C}} = 0{,}488\ \text{kJ}\cdot(°\text{C})^{-1}$$

Segue que, para a reação de neutralização,

$$q = -(0{,}488\ \text{kJ}\cdot(°\text{C})^{-1}) \times (1{,}26°\text{C}) = -0{,}615\ \text{kJ}$$

O sinal negativo indica que a reação é exotérmica.

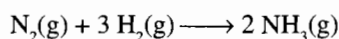
AUTOTESTE 6.8A Um pedaço pequeno de carbonato de cálcio foi colocado no mesmo calorímetro, e 0,100 L de ácido hidroclórico diluído foi despejada sobre ele. A temperatura do calorímetro aumentou 3,57°C. Qual é o valor de q?

[***Resposta***: −1,74 kJ]

AUTOTESTE 6.8B Um calorímetro foi calibrado misturando-se duas soluções aquosas de 0,100 L juntas. O calor liberado pela reação foi −4,16 kJ e a temperatura do calorímetro aumentou em 3,24°C. Calcule a capacidade calorífica deste calorímetro quando contém 0,200 L de água.

Entalpia

Vimos que se não ocorre variação no volume de um sistema e nenhum trabalho de expansão é realizado, então a variação na energia interna é igual à energia fornecida ao sistema como calor ($\Delta U = q$, a volume constante). Em química, entretanto, estamos mais preocupados com transferências de calor à pressão constante. Muitas reações químicas ocorrem em recipientes abertos à atmosfera, logo, ocorrem à pressão constante de cerca de 1 atm. Tais sistemas são livres para expandirem-se ou contraírem-se. Por exemplo, quando o carbonato de cálcio é aquecido, decompõe-se e o dióxido de carbono produzido é liberado. Embora nenhum pistão esteja envolvido, a expansão do gás necessita de espaço para ele mesmo e tem que empurrar a atmosfera circundante. Vimos que, quando um sistema se expande, realiza trabalho, e como resultado alguma energia é transferida do sistema para a vizinhança. Alguns sistemas se contraem quando ocorre alguma mudança. Por exemplo, se nitrogênio e hidrogênio se combinam completamente para produzir amônia na reação

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

à pressão constante, o produto deveria ocupar somente metade do volume dos reagentes. Nesse caso, as vizinhanças poderiam realizar trabalho sobre o sistema, como comprimi-lo ao seu volume final, e energia poderia ser transferida ao sistema como trabalho.

Se em alguns processos fornecemos 100 J para o sistema como calor e o sistema realiza 20 J de trabalho como expansão à pressão constante, sua energia interna aumentaria somente em 80 J. Claramente, não podemos igualar o calor fornecido a um sistema com o aumento de sua energia interna quando a transferência de energia ocorre à pressão constante. Vimos que existem vantagens em identificar transferências de energia com variações nas funções de estado; então, existe uma função de estado que podemos usar para obter informações sobre as variações de energia que ocorrem à pressão constante?

6.9 As transferências de calor à pressão constante

A função de estado que permite obter informações sobre as variações de energia à pressão constante é chamada de **entalpia**, H:

$$H = U + PV \qquad \textbf{(16)}$$

onde U, P e V são a energia interna, a pressão e o volume do sistema. O que precisamos mostrar agora é que resulta dessa definição e da primeira lei da termodinâmica que *uma variação na entalpia de um sistema é igual ao calor liberado ou absorvido à pressão constante.*

Como fazemos isso?

Suponhamos que uma mudança em um sistema ocorra à pressão constante, que durante a mudança a energia interna varie ΔU e o volume ΔV. Segue então pela definição de entalpia na Eq.16 que a variação de entalpia é

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Usamos agora a primeira lei na forma $\Delta U = q + w$, onde q é a energia fornecida ao sistema como calor e w é a energia fornecida como trabalho. Então,

$$\Delta H = q + w + P\Delta V$$

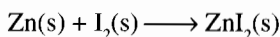
Nesse ponto, usamos a expressão para trabalho de expansão, Eq. 9 ($w = -P_{ext}\,\Delta V$), para escrever

$$\Delta H = q - P_{ext}\,\Delta V + P\Delta V$$

Finalmente, como o sistema é aberto à atmosfera, a pressão é a mesma que a pressão externa, ou seja $P_{ext} = P$, os últimos dois termos se cancelam e a equação fica

$$\text{À pressão constante: } \Delta H = q \qquad \textbf{(17)}$$

Quando transferimos energia a um sistema à pressão constante como calor, a entalpia do sistema *aumenta.* Quando energia deixa um sistema à pressão constante como calor, a entalpia do sistema *diminui.* Por exemplo, a formação do iodeto de zinco a partir de seus elementos é uma reação exotérmica que (à pressão constante) libera 208 kJ de calor para as vizinhanças para cada mol de ZnI_2 formado:

$$Zn(s) + I_2(s) \longrightarrow ZnI_2(s)$$

Podemos então dizer que $\Delta H = -208$ kJ porque a entalpia da mistura reacional diminuiu em 208 kJ nessa reação (Fig. 6.16). Um processo endotérmico absorve calor, então quando dissolvemos nitrato de amônio em água — como ocorre quando uma bolsa de gelo é usada — a entalpia do sistema aumenta (Fig. 6.17). Observe que $\Delta H < 0$ para reações exotérmicas, enquanto $\Delta H > 0$ para reações endotérmicas.

Vemos que *entalpia é uma função de estado*, observando-se que U, P e V são funções de estado, e então $H = U + PV$ deve também ser uma função de estado. Segue então que, como a

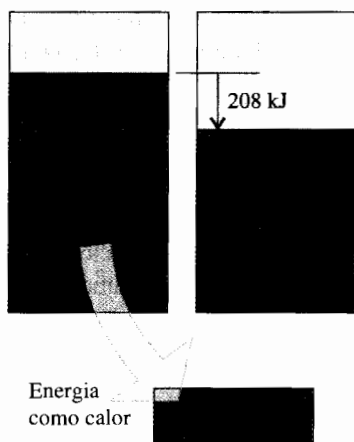



FIGURA 6.16 A entalpia de um sistema é como uma medida da altura da água em um reservatório. Quando uma reação libera 208 kJ de calor, o "reservatório" diminui em 208 kJ.

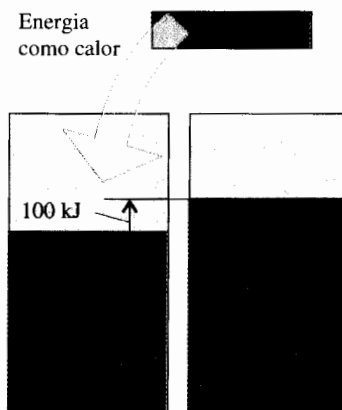



FIGURA 6.17 Se uma reação endotérmica absorve 100 kJ de calor, a altura do "reservatório" de entalpia aumenta em 100 kJ.

entalpia é uma função de estado, calculamos o valor de ΔH para qualquer mudança de estado escolhendo o modo mais conveniente para especificar os estados inicial e final.

A entalpia de um sistema, uma propriedade de estado, é uma medida da energia do sistema que está disponível como calor à pressão constante. Para um processo endotérmico, $\Delta H > 0$; para um processo exotérmico, $\Delta H < 0$.

AUTOTESTE 6.9A Em uma certa reação exotérmica à pressão constante, 50 kJ de calor deixam o sistema e 20 kJ de energia deixam o sistema como trabalho de expansão para deixar espaço para os produtos. Quais os valores de (a) ΔH e (b) ΔU para este processo?
[***Resposta***: (a) –50 kJ; (b) –70 kJ]

AUTOTESTE 6.9B Em uma certa reação endotérmica à pressão constante, 30 kJ de calor entram no sistema. Os produtos ocupam menos volume que os reagentes, e 40 kJ de energia entram no sistema como trabalho que a atmosfera exterior faz sobre ele. Quais os valores de (a) ΔH e (b) ΔU para este processo?

6.10 As capacidades caloríficas dos gases

Vimos que a capacidade calorífica de uma substância é uma medida do aumento de temperatura que ocorre quando a substância é aquecida. A capacidade calorífica depende de como ocorre o aquecimento. Quando uma substância é aquecida a volume constante, o aumento na temperatura é diferente daquele quando é aquecida à pressão constante: à pressão constante, algum calor é usado para realizar trabalho de expansão mais que para aumentar a temperatura do sistema.

Com raras exceções, sólidos e líquidos também se expandem quando aquecidos, mas em quantidade muito menor.

Podemos tornar estas idéias quantitativas. Primeiro, a definição de capacidade calorífica, C, é a razão entre o calor fornecido, q, e o aumento de temperatura que o calor produz, ΔT:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \tag{18}$$

Já vimos (da primeira lei) que o calor transferido a volume constante pode ser identificado com a variação na energia interna, ΔU. Portanto, a **capacidade calorífica à volume constante**, C_V, é:

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \tag{19}$$

Também vimos que o calor transferido à pressão constante pode ser identificado com uma variação na entalpia, ΔH. De modo que a **capacidade calorífica à pressão constante**, C_P, é

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad (20)$$

As capacidades caloríficas molares são estas quantidades divididas pelo número de mols da substância e são representados como $C_{V,\text{m}}$ e $C_{P,\text{m}}$.

Como a lei dos gases ideais fornece uma expressão muito simples que relaciona a variação no volume de um gás ideal devido a uma mudança na temperatura, deveríamos ser capazes de encontrar uma relação quantitativa simples entre C_P e C_V para um gás ideal.

Como fazemos isso?

Vamos começar com a definição de entalpia da Eq. 16. Para um gás ideal, PV na equação $H = U + PV$ pode ser substituído por nRT, então

$$H = U + nRT$$

Quando uma amostra de um gás ideal é aquecida, a entalpia, a energia interna e a temperatura mudam, e segue que

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

A capacidade calorífica à pressão constante pode portanto ser expressa como

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T}$$
$$= \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{nR\Delta T}{\Delta T} = C_V + nR$$

Segue que a diferença nas capacidades caloríficas molares de um gás ideal é

$$C_{P,\text{m}} = C_{V,\text{m}} + R \qquad (21)$$

Observe que o valor de R escolhido tem unidades $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

Como exemplo, a capacidade calorífica molar a volume constante do argônio é 12,8 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$, de forma que o valor correspondente à pressão constante é 12,8 + 8,3 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ = 21,1 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$, uma diferença de 65%.

A capacidade calorífica molar de um gás ideal à pressão constante é maior que aquela a volume constante; as duas quantidades estão relacionadas pela Eq. 21.

6.11 A origem molecular das capacidades caloríficas dos gases

As capacidades caloríficas são determinadas experimentalmente. Entretanto, podemos começar a entender seus valores e construir um modelo da capacidade calorífica como uma propriedade molecular. Nesta fase, vamos ver como calcular a capacidade calorífica molar de um gás monoatômico ideal, tal como argônio. Vimos (Seção 6.3) que a energia interna de um gás monoatômico a temperatura T é $\frac{3}{2}RT$. Podemos concluir que a variação na energia interna molar quando a temperatura é alterada por ΔT é

$$\Delta U_\text{m} = \tfrac{3}{2}R\Delta T$$

A capacidade calorífica molar a volume constante é portanto

$$C_{V,\text{m}} = \frac{\Delta U_\text{m}}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T}{\Delta T} = \tfrac{3}{2}R \qquad (22a)$$

ou cerca de 12,5 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, em concordância com o valor medido. Observe que, de acordo com este modelo, a capacidade calorífica de um gás monoatômico ideal é independente da temperatura e da pressão.

As capacidades caloríficas molares dos gases compostos de moléculas (que são diferentes dos átomos) são maiores que as dos gases monoatômicos porque as moléculas podem tanto armazenar energia como energia cinética rotacional e energia cinética de translação. Vimos na Seção 6.3 que a equipartição da energia significa que o movimento de rotação de moléculas lineares contribui com outro RT para a energia interna molar, dando um total de $\frac{5}{2}RT$. Para moléculas não-lineares, a contribuição devido à rotação é $\frac{3}{2}RT$, com uma contribuição total de $3RT$. Portanto, pelo mesmo argumento usado anteriormente,

$$\text{Moléculas lineares: } C_{V,m} = \tfrac{5}{2}R \qquad \textbf{(22b)}$$

$$\text{Moléculas não-lineares: } C_{V,m} = 3R \qquad \textbf{(22c)}$$

FIGURA 6.18 A variação da capacidade calorífica molar do vapor de iodo a volume constante. Translação sempre contribui, rotação contribui exceto a temperaturas muito baixas, e vibrações da molécula contribuem a temperaturas muito altas. Quando as moléculas se dissociam, a capacidade calorífica se torna muito grande, mas então diminui para um valor característico de 2 mols de átomos de I com movimento de translação somente.

Observe que a capacidade calorífica molar de moléculas não-lineares é maior que as das moléculas lineares porque as moléculas não-lineares podem rotar em torno de três ao invés de dois eixos (ver Fig. 6.6).

O gráfico na Figura 6.18 mostra como $C_{V,m}$ para o vapor de iodo varia com a temperatura. Embora $C_{V,m}$ seja constante e igual a $\frac{3}{2}R$ para baixas temperaturas, aumenta até $\frac{5}{2}R$ à medida que aumenta a temperatura até valores altos de temperatura. O aumento de $\frac{3}{2}R$ para $\frac{5}{2}R$ é devido ao início da rotação molecular. A capacidade calorífica de um gás molecular é maior que a de um gás monoatômico. Até que, a temperaturas mais altas, vibrações moleculares começam a absorver energia e a capacidade calorífica aumenta até valores ainda mais altos.

Rotação requer energia e leva a capacidades caloríficas mais altas para moléculas complexas; o teorema da equipartição pode ser usado para estimar as capacidades caloríficas molares das moléculas na fase gasosa, Eq. 22.

EXEMPLO 6.6 Calculando as variações de energia quando aquecemos um gás ideal

Calcule a temperatura final e a variação na energia interna quando 500 J de energia são transferidos como calor a 0,900 mol de O_2 a 298 K e 1,00 atm (a) a volume constante; (b) à pressão constante. Trate o gás como ideal.

ESTRATÉGIA Esperamos que a temperatura aumente mais como resultado de aquecimento a volume constante que à pressão constante, porque, no último caso, uma parte da energia é usada para expandir o sistema. As capacidades caloríficas do oxigênio podem ser estimadas a partir do princípio de equipartição, como estabelecido na Eq. 22; então podemos usar $q = nC_m \Delta T$ para encontrar a temperatura final. A variação da energia interna a volume constante é igual ao calor fornecido. À pressão constante, consideramos a mudança como ocorrendo em dois passos, o primeiro de aquecimento até a temperatura final a volume constante, e depois uma expansão isotérmica.

SOLUÇÃO As capacidades caloríficas molares do oxigênio, uma molécula linear, são

$$C_{V,m} = \tfrac{5}{2}R = 20{,}79\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = \tfrac{7}{2}R = 29{,}10\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

(a) O aumento na temperatura quando o gás é aquecido a volume constante é

$$\Delta T = \frac{q}{nC_{V,m}} = \frac{500\ J}{(0{,}900\ mol) \times (20{,}79\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})} = +26{,}7\ K$$

A temperatura final é portanto 298 + 26,7 = 325 K, ou 52°C. O aumento na energia interna quando o aquecimento ocorre a volume constante é igual à entrada de calor ($\Delta U = q$ a volume constante), então $\Delta U = +500$ J.

(b) O aumento na temperatura quando o gás é aquecido à pressão constante é

$$\Delta T = \frac{q}{nC_{P,m}} = \frac{500\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (29{,}10\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})} = +19{,}1\,\text{K}$$

A temperatura final é portanto 298 + 19,1 = 317 K, ou 44°C. Para o aquecimento à pressão constante, o processo todo pode ser encarado como ocorrendo em dois passos.

Passo 1 Energia suficiente é transferida como calor a volume constante para aumentar a temperatura a seu valor final (317 K). Este passo requer

$$q = (0{,}900\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (19{,}1\ \text{K}) = +357\ \text{J}$$

Passo 2 A amostra pode expandir-se isotermicamente até seu volume final. Esse passo não envolve variação na energia interna, porque U é independente do volume para um gás ideal.

Portanto, no total ΔU = +357 J, um valor menor que para o caso a volume constante, como predito.

AUTOTESTE 6.10A Calcule a temperatura final e a variação na energia interna quando 500 J de energia são transferidos como calor a 0,900 mol de Ne a 298 K e 1,00 atm (a) a volume constante; (b) à pressão constante. Trate o gás como ideal.

[***Resposta***: (a) 343 K, 500 J; (b) 325 K, 300 J]

AUTOTESTE 6.10B Calcule a temperatura final e a variação na energia interna quando 1,20 kJ de energia é transferida como calor a 1,00 mol de H_2 a 298 K e 1,00 atm (a) a volume constante; (b) à pressão constante. Trate o gás como ideal.

6.12 As entalpias de mudanças de fases

Sabemos, através da discussão na Seção 5.1, que substâncias sofrem mudanças de estado chamadas de *transições de fase*, tais como vaporização, condensação e congelamento. Cada uma destas transições de fase envolve uma mudança na energia da substância na medida em que as moléculas separam-se umas das outras (na vaporização), juntam-se (na condensação) ou estabelecem-se em novos arranjos (nas transições entre formas sólidas). Podemos medir a variação na energia monitorando a calor necessário ou liberado para levar a cabo a transição de fase. Uma mudança de fase que resulta em maior separação das moléculas requer energia e é portanto endotérmica. A vaporização, por exemplo, é endotérmica. Mudanças de fase que aumentam o contato molecular, tais como o congelamento, são exotérmicas. Como a transição de fase ocorre à pressão constante, podemos identificar o calor medido com a mudança na entalpia da substância.

A diferença de entalpia entre os estados de vapor e líquido de uma substância é chamada de **entalpia de vaporização**, ΔH_{vap}.

$$\Delta H_{vap} = H_{vapor,\,m} - H_{líquido,\,m} \qquad (23)$$

Para a água em seu ponto de ebulição, 100°C, ΔH_{vap} = 40,7 kJ·mol^{-1}; mas a 25°C, ΔH_{vap} = 44,0 kJ·mol^{-1}. Este último valor significa que, para vaporizar 1,00 mol de H_2O(l) (18,02 g de água) a 25°C, devemos fornecer 44,0 kJ de energia como calor.

AUTOTESTE 6.11A Uma amostra de benzeno, C_6H_6, foi aquecida até 80°C, seu ponto de ebulição. O aquecimento continuou até que 28 kJ fossem fornecidos; como resultado, 71 g de benzeno em ebulição foi vaporizado. Qual é a entalpia de vaporização do benzeno em seu ponto de ebulição?

[***Resposta***: + 31 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE 6.11B O mesmo aquecedor foi usado para aquecer uma amostra de etanol, C_2H_5OH, de massa 23 g ao seu ponto de ebulição. Foi encontrado que 22 kJ foram necessários para vaporizar todo o etanol. Qual é a entalpia de vaporização do etanol em seu ponto de ebulição?

Entalpias de vaporização para várias substâncias são dadas na Tabela 6.2. Todas as entalpias de vaporização são positivas, de modo que não é necessário relembrar seu sinal. Observe que

TABELA 6.2 Entalpias-padrão dc mudanças físicas*

Substância	Fórmula	Ponto de congelamento, K	$\Delta H_{fus}°$, kJ·mol⁻¹	Ponto de ebulição, K	$\Delta H_{vap}°$, kJ·mol⁻¹
acetona	CH_3COCH_3	177,8	5,72	329,4	29,1
amônia	NH_3	195,4	5,65	239,7	23,4
argônio	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzeno	C_6H_6	278,6	10,59	353,2	30,8
etanol	C_2H_5OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélio	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercúrio	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
metano	CH_4	90,7	0,94	111,7	8,2
metanol	CH_3OH	175,2	3,16	337,8	35,3
água	H_2O	273,2	6,01	373,2	40,7 (44,0 a 25°C)

* Os valores correspondem à temperatura da mudança de fase. O sinal ° sobrescrito significa que a mudança ocorre a 1 bar e que a substância é pura.

FIGURA 6.19 A energia potencial das moléculas diminui à medida que se aproximam umas das outras, e então cresce outra vez à medida que ficam mais próximas. Para vaporizar um líquido, as moléculas devem conseguir sair do fundo do poço.

compostos que podem formar ligações de hidrogênio tendem a ter as mais altas entalpias de vaporização. Isto é fácil de explicar, porque a entalpia de vaporização é uma medida da energia necessária para separar moléculas de suas atrações no estado líquido para um estado livre no vapor. Em gráficos da energia potencial intermolecular como mostrado na Figura 6.19, a entalpia da substância no estado líquido, no qual as interações moleculares são fortes, está relacionada com a profundidade do poço na curva. A entalpia do estado de vapor, na qual as interações moleculares são quase insignificantes, está relacionada com a parte horizontal da curva à direita. A substância com uma entalpia molar de vaporização alta tem um poço profundo, indicando fortes atrações intermoleculares.

A mudança de entalpia que acompanha a fusão por mol de moléculas é chamada de **entalpia de fusão**, ΔH_{fus}, da substância:

$$\Delta H_{fus} = H_{líquido,\,m} - H_{sólido,\,m} \qquad (24)$$

Fusão é endotérmica, de forma que as entalpias de fusão são positivas (Tabela 6.2). A entalpia de fusão da água a 0°C é 6,0 kJ·mol⁻¹ : para fundir 1,0 mol de $H_2O(s)$ (18 g de gelo) a 0°C, temos que fornecer 6,0 kJ de calor. Vaporizar a mesma quantidade de água requer muito mais energia (mais de 40 kJ), porque quando a água é vaporizada a gás, suas moléculas precisam separar-se completamente. Na fusão, as moléculas estão muito próximas, e então as forças de atração e repulsão são similares àquelas experimentadas no sólido (Fig. 6.20).

A **entalpia de congelamento** é a mudança na entalpia por mol quando um líquido se transforma em sólido. Para a água a 0°C, a entalpia de congelamento é –6,0 kJ·mol⁻¹, porque

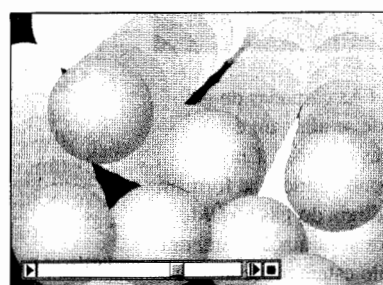
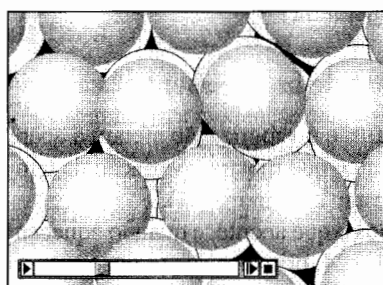
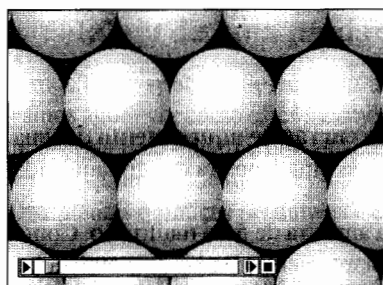



FIGURA 6.20 Fusão (derretimento) é um processo endotérmico. As moléculas ganham energia, começam a chocar-se com suas vizinhas. Finalmente, a amostra muda de sólido com moléculas ordenadas (esquerda) para líquido com moléculas móveis e desordenadas (mais à direita).

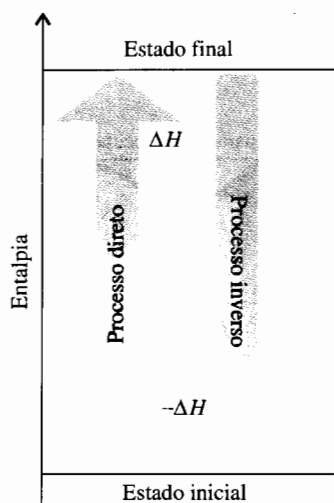



FIGURA 6.21 A variação de entalpia para um processo inverso é o negativo da variação de entalpia para o processo direto à mesma temperatura.

6,0 kJ de calor é liberado quando 1 mol de $H_2O(l)$ congela. A entalpia de congelamento de uma substância é o negativo de sua entalpia de fusão. Esta relação segue do fato que a entalpia é uma propriedade de estado: a entalpia da água deve ser a mesma após ter sido congelada e então derretida assim como era antes de ser congelada. Portanto, a quantidade de calor liberada no congelamento é a mesma que a absorvida na fusão. Em geral, para obter a variação de entalpia para o inverso de qualquer processo, tomamos o valor negativo da variação de entalpia para o processo direto:

$$\Delta H(\text{processo inverso}) = -\Delta H(\text{processo direto}) \quad \textbf{(25)}$$

Esta relação, que aparece também na primeira lei da termodinâmica, é ilustrada na Figura 6.21. Se encontramos, por exemplo, que a entalpia de vaporização do mercúrio é 59 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ em seu ponto de ebulição, imediatamente podemos saber que a variação de entalpia que ocorre quando o vapor de mercúrio condensa àquela temperatura é -59 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Este valor nos diz que 59 kJ de calor são liberados quando 1 mol de Hg(g) condensa a líquido.

Sublimação é a conversão direta de um sólido em vapor. Geadas desaparecem em um amanhecer seco e frio à medida que o gelo sublima diretamente a vapor de água. Dióxido de carbono sólido também sublima, e por isso é chamado de gelo seco. Em cada inverno em Marte, dióxido de carbono é depositado como gelo polar, que sublima quando o fraco verão chega (Fig. 6.22). A **entalpia de sublimação,** ΔH_{sub} é a variação de entalpia por mol quando o sólido sublima:

$$\Delta H_{sub} = H_{vapor,\,m} - H_{sólido,\,m} \quad \textbf{(26)}$$

Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de sublimação de uma substância é a mesma se a transição ocorre em um passo, diretamente de sólido a gás, ou em dois passos, primeiro de sólido a líquido, depois de líquido a gás. A entalpia de sublimação de uma substância deve ser igual à soma das entalpias de fusão e de vaporização medidas à mesma temperatura (Fig. 6.23):

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \quad \textbf{(27)}$$

Observe que podemos adicionar variações de entalpia somente se correspondem à mesma temperatura.

Entalpias de transições de fase são apresentadas em quilojoules por mol. A variação de entalpia de uma reação inversa é o negativo da variação de entalpia para o processo direto. Variações de entalpia podem ser adicionadas para obter o valor para o processo inteiro.

FIGURA 6.22 As camadas de gelo polar sobre Marte se alargam e diminuem com as estações. Elas são dióxido de carbono sólido e se formam pela conversão direta do gás a sólido. Desaparecem por sublimação. Embora um pouco de gelo esteja presente nas camadas polares, a temperatura em Marte nunca é suficiente para derretê-lo ou sublimá-lo. Em Marte, gelo é apenas outra rocha.

AUTOTESTE **6.12A** A entalpia de fusão de sódio metálico é 2,6 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ a 25°C, e a entalpia de sublimação do sódio é 101 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a entalpia de vaporização do sódio a 25°C?

[***Resposta***: 98 $kJ{\cdot}mol^{-1}$]

AUTOTESTE **6.12B** A entalpia de vaporização do metanol é 38 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ a 25°C e a entalpia de fusão é 3 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ à mesma temperatura. Qual é a entalpia de sublimação do metanol à essa mesma temperatura?

6.13 As curvas de aquecimento

As entalpias de fusão e vaporização afetam a aparência das **curvas de aquecimento** de uma substância, o gráfico que mostra a variação da temperatura de uma amostra que foi aquecida à velocidade constante (Quadro 6.1).

Consideremos o que acontece quando aquecemos uma amostra de gelo muito frio. Como vemos na Figura 6.24, primeiro sua temperatura sobe constantemente. Embora as moléculas continuem juntas como uma massa sólida, elas oscilam em torno de suas posições médias mais e mais vigorosamente. Entretanto, uma vez que a temperatura tenha atingido o ponto de fusão, as moléculas tem energia suficiente para afastarem-se mais umas das outras. A essa temperatura, toda energia adicionada é usada para vencer as forças atrativas entre as molécu-

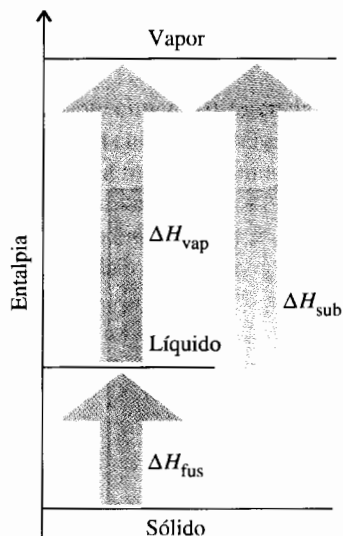



FIGURA 6.23 Como a entalpia é uma propriedade de estado, a entalpia de sublimação pode ser expressa como a soma das entalpias de fusão e de vaporização à mesma temperatura.

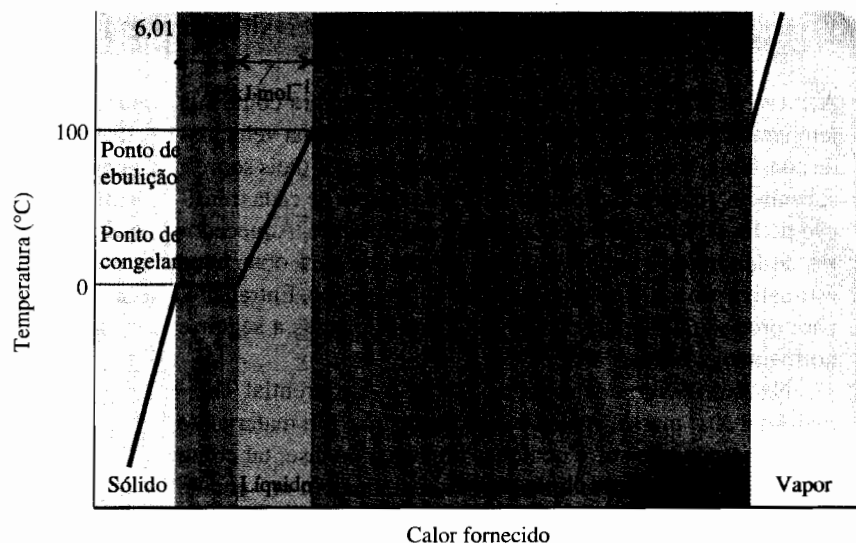



FIGURA 6.24 A temperatura de um sólido aumenta conforme se fornece calor. No ponto de fusão, a temperatura permanece constante e o calor é usado para derreter a amostra. Quando calor suficiente já foi fornecido para derreter todo o sólido, a temperatura começa a aumentar novamente. Uma pausa similar acontece no ponto de ebulição. Os dados apresentados são para a água.

las. Então, a temperatura permanece constante no ponto de fusão enquanto o aquecimento continua até que o gelo tenha derretido. Somente então a temperatura aumenta outra vez, e aumenta continuamente até atingir o ponto de ebulição. No ponto de ebulição, a temperatura pára de subir outra vez. Agora as moléculas de água tem energia suficiente para escapar para o estado de vapor, e todo calor fornecido é usado para formar o vapor. Depois que a amostra evaporou, e o aquecimento continua, a temperatura do vapor aumenta de novo.

A inclinação da curva de aquecimento é maior para amostras que têm uma baixa capacidade calorífica que para aquelas que possuem alta capacidade calorífica. A curva de aquecimento para a água, por exemplo, mostra que o líquido tem maior capacidade calorífica que as fases sólida ou gasosa. A alta capacidade calorífica da água líquida resulta parcialmente do fato que as fortes ligações de hidrogênio vão sendo quebradas à medida que a amostra é aquecida. As ligações de hidrogênio também explicam a alta entalpia de vaporização da água. Seu valor anormalmente alto ajuda-nos a manter-nos frios no verão: quando transpiramos, uma grande quantidade de calor é absorvida da pele.

A temperatura de uma amostra é constante em seus pontos de fusão e ebulição, mesmo que calor ainda esteja sendo fornecido.

A entalpia de uma mudança química

Vimos que variações de entalpia acompanham mudanças físicas, tais como a vaporização. Vamos agora ver como estes mesmos princípios se aplicam a mudanças *químicas* e às variações de energia e da entalpia que as acompanham. Esse assunto nos ajudará a entender melhor as reações químicas, de forma a podermos selecionar materiais para fazer bons combustíveis, desenhar plantas químicas produtivas e estudar as variações de energia em processos bioquímicos.

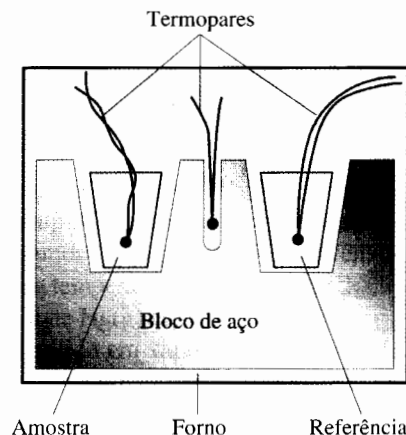
6.14 As entalpias de reação

Quando o metano, o maior componente do gás natural queima no ar, a reação produz não somente dióxido de carbono e água, mas também grande quantidade de calor. A reação com o oxigênio é chamada **combustão**. A combustão do metano é dada pela seguinte reação:

QUADRO 6.1 COMO PODEMOS SABER ... A FORMA DE UMA CURVA DE AQUECIMENTO?

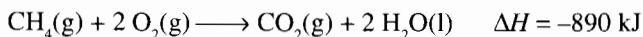
A curva de aquecimento de uma substância mostra como sua temperatura varia conforme é fornecido calor a uma velocidade constante. A curva contém muitas informações úteis sobre a substância, incluindo a temperatura e a entalpia de cada transição de fase e a capacidade calorífica da cada fase. Aquecedores de laboratório simples podem ser usados para obter uma estimativa grosseira de uma curva de aquecimento. Entretanto, para precisão, uma das duas técnicas relacionadas a seguir é normalmente usada.

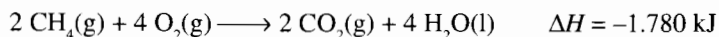
Na *análise térmica diferencial*, (DTA–Differential Thermal Analysis) massas iguais de uma amostra e um material de referência que não sofre qualquer mudança de fase, tal como Al_2O_3, são inseridas em dois poços separados em um grande bloco de aço que atua como um absorvedor de calor (ver ilustração). Por causa da grande massa do bloco de aço, é possível mudar a temperatura da amostra e da referência muito lenta e precisamente. Termopares são colocados em cada poço e no próprio bloco. O bloco é então gradualmente aquecido e as temperaturas da amostra e da referência comparadas. Um sinal elétrico é gerado se a temperatura da amostra repentinamente pára de aumentar enquanto que a da referência continua a crescer. Tal evento sinaliza um processo endotérmico na amostra, assim como uma mudança de fase. O resultado de uma análise DTA é um termograma, que mostra as temperaturas de mudanças de fase como picos de absorção de calor nas temperaturas de transição de fase.

Na *calorimetria diferencial de varredura* (DSC–Differential Scanning Calorimetry), resultados quantitativos podem ser obtidos e as capacidades caloríficas podem também ser medidas. O equipamento é semelhante ao de análise DTA, com a diferença básica que a amostra e a referência estão em absorvedores de calor separados que são aquecidos por aquecedores individuais (ver ilustração). É mantida a mesma temperatura das duas amos-

No equipamento de análise térmica diferencial, uma amostra e um material de referência são colocados no mesmo bloco grande de metal absorvedor de calor. Mudanças na capacidade calorífica da amostra são medidas por mudanças na temperatura entre a amostra e o material de referência já que são aquecidos à mesma velocidade.

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \text{(A)}$$

A calorimetria mostra que a queima 1 mol de $CH_4(g)$ produz 890 kJ de calor a 298 K e 1 bar. Para informar este valor, escrevemos

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890\text{ kJ}$$

Essa expressão inteira é uma **equação termoquímica**, uma equação química junto com a variação de entalpia correspondente. Os coeficientes estequiométricos em uma equação termoquímica são interpretados como número de mols que reagem para dar a variação de entalpia relacionada. Neste caso, o coeficiente estequiométrico de CH_4 é 1 e o de O_2 é 2, de forma que a variação de entalpia é resultado da reação completa de 1 mol de CH_4 e 2 mols de O_2. A variação de entalpia em uma equação termoquímica refere-se à equação exatamente como escrita. Por exemplo, se a mesma reação for escrita com todos os coeficientes multiplicados por 2, então a variação de entalpia será duas vezes maior:

$$2\,CH_4(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -1.780\text{ kJ}$$

Isso tem sentido, porque a equação representa agora a queima de duas vezes mais metano.

A **entalpia de reação**, ΔH_r, está intimamente relacionada com a quantidade ΔH que aparece em uma equação termoquímica, mas suas unidades são quilojoules por mol ($kJ \cdot mol^{-1}$) e não quilojoules (kJ). Interpretamos "por mol" como o número de mols de cada substância

tras por aquecimento diferencial. Mesmo pequenas diferenças de temperatura entre a referência e a amostra acionam um dispositivo que envia mais ou menos energia para a amostra para manter a temperatura constante. Se a capacidade calorífica da amostra é maior que a capacidade calorífica da referência, energia precisa ser fornecida mais rapidamente para a célula da amostra. Se uma transição de fase ocorre na amostra, bastante energia deve ser fornecida à amostra até que a transição de fase seja completada e a temperatura comece a aumentar novamente.

Um termograma de um calorímetro diferencial de varredura. O pico indica uma mudança de fase na amostra, e a diferença na linha de base antes e depois da transição de fase reflete a diferença nas capacidades caloríficas das duas fases.

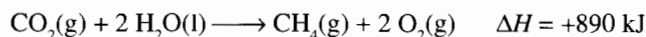
Em um calorímetro diferencial de varredura, uma amostra e um material referência são aquecidos em separado, mas em idênticos metais absorvedores de calor. As temperaturas da amostra e material referência são mantidas as mesmas variando-se a energia fornecida aos dois aquecedores. O resultado é a diferença na energia como função do calor adicionado.

O resultado do instrumento é uma medida da energia (a taxa de energia fornecida) fornecida à célula da amostra. O termograma ilustrado acima mostra um pico que evidencia uma mudança de fase. O termograma não parece muito com uma curva de aquecimento, mas contém toda a informação necessária e é facilmente transformado na forma familiar.

como indicado pelo seu coeficiente estequiométrico na equação química. Por exemplo, a oxidação do metano descrita pela reação A significa que 890 kJ de calor é liberado por mol de moléculas de CH_4 consumidas ou por dois mols de moléculas de H_2O formadas. Parece desnecessário ter duas maneiras de dar a mesma informação, mas veremos mais tarde que são úteis em diferentes contextos.

Observe que a variação de entalpia ΔH está em quilojoules, enquanto que a entalpia de reação ΔH_r está em quilojoules por mol.

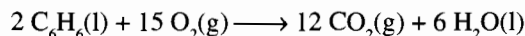
Vimos na Seção 6.12 que a primeira lei da termodinâmica implica que a variação de entalpia para o processo inverso é o negativo da variação de entalpia do processo direto. A mesma relação se aplica para as reações químicas diretas e inversas. Para a reação inversa da reação A, por exemplo, podemos escrever

$$CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2\ O_2(g) \qquad \Delta H = +890\ kJ$$

Uma vez que conhecemos a entalpia da reação, podemos calcular a variação de entalpia por qualquer quantidade, massa ou volume de reagente consumido ou produto formado. Para fazer este tipo de cálculo, fazemos os cálculos estequiométricos como descrito na Seção L. Como mostrado no seguinte exemplo, procedemos como se calor fosse um reagente ou produto.

Uma equação termoquímica é formalmente uma equação química com a correspondente variação na entalpia para os números estequiométricos de mols de substâncias. A entalpia de reação é a variação de entalpia por mol de substância como expressa pelos números estequiométricos na equação química.

EXEMPLO 6.7 Determinando a entalpia de reação de dados experimentais

Quando 0,113 g de benzeno, C_6H_6, queima em excesso de oxigênio em um calorímetro de pressão constante calibrado, com capacidade calorífica de 551 $J{\cdot}(°C)^{-1}$, a temperatura do calorímetro aumenta 8,60°C. Calcule a entalpia de reação para

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

e escreva a correspondente equação termoquímica.

ESTRATÉGIA Primeiro observamos se a temperatura aumenta ou diminui. Se aumenta, calor é liberado, a reação é exotérmica, e ΔH é negativo. Se a temperatura cai, calor é absorvido, a reação é endotérmica, e ΔH é positivo. A variação de entalpia é calculada a partir da variação de temperatura vezes a capacidade calorífica do calorímetro. Uma vez que conhecemos a variação de entalpia para as massas dos reagentes usadas, usamos a massa molar de uma espécie para converter a entalpia de reação para mols de reagentes iguais aos coeficientes estequiométricos.

SOLUÇÃO A temperatura do calorímetro aumenta, portanto sabemos que a reação é exotérmica e ΔH é negativo. Como a capacidade calorífica do calorímetro é 551 $J{\cdot}(°C)^{-1}$, segue que

$$q_{cal} = (8{,}60°C) \times (551\ J{\cdot}(°C)^{-1}) = (8{,}60 \times 551)\ J$$

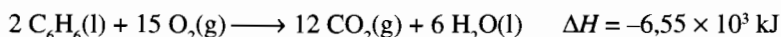
Então, como $q = -q_{cal}$, sabemos que $q = -(8{,}60 \times 551)$ J. Como a massa molar do benzeno é 78,12 $g{\cdot}mol^{-1}$, o número de mols de C_6H_6 que reage é

$$n(C_6H_6) = \frac{0{,}113\ g}{78{,}12\ g{\cdot}mol^{-1}} = \frac{0{,}113}{78{,}12}\ mol$$

A entalpia de reação para a equação como está escrita, a variação na entalpia por 2 mols de C_6H_6 que reagem, é portanto

$$\Delta H_r = \frac{2 \times q}{n\ (C_6H_6)} = \frac{2 \times (-8{,}60 \times 551)\ J}{(0{,}113 / 78{,}12)\ mol}$$
$$= -6{,}55 \times 10^6\ J{\cdot}mol^{-1} = -6{,}55 \times 10^3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

A equação termoquímica é então

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -6{,}55 \times 10^3\ kJ$$

AUTOTESTE **6.13A** Quando 0,231 g de fósforo reagem com cloro para formar tricloreto de fósforo, PCl_3, em um calorímetro à pressão constante de capacidade calorífica 216 $J{\cdot}(°C)^{-1}$, a temperatura do calorímetro sobe 11,06°C. Escreva a equação termoquímica para a reação.

[***Resposta***: $2\ P(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ PCl_3(l)$, $\Delta H = -641$ kJ]

AUTOTESTE **6.13B** Quando 0,338 g de pentano, C_5H_{12}, queima em excesso de oxigênio para formar dióxido de carbono e água líquida no mesmo calorímetro usado no Autoteste 6.13A, a temperatura aumenta 76,7°C. Escreva a equação termoquímica para a reação.

6.15 A relação entre ΔH e ΔU

Anteriormente observamos em nota lateral que um calorímetro à pressão constante e uma bomba calorimétrica medem quantidades ligeiramente diferentes. Agora estamos em condições de entender este ponto. Em um calorímetro aberto, a reação tem lugar à pressão constante e podemos relacionar q com a variação de entalpia. Na bomba calorimétrica, entretanto, a reação ocorre a volume constante. Portanto, o calor fornecido, q, é igual à variação na energia interna, ΔU (pela Eq. 8), não a ΔH. Podemos necessitar converter o valor medido de ΔU a ΔH. Por exemplo, é fácil medir o calor liberado pela combustão de glicose em uma bomba calorimétrica, mas para usar a informação no cálculo de variações de energia no metabolismo, que ocorre à pressão constante, necessitamos da entalpia de reação.

Para reações que não envolvem gases, a diferença entre ΔH e ΔU é desprezível, então podemos assumir $\Delta H = \Delta U$. Entretanto, se um gás é consumido ou formado na reação, muito trabalho é realizado para dar lugar aos produtos gasosos, de modo que a diferença pode ser significativa. Uma vez mais, se concentramos nossa atenção nos gases ideais, podemos ser capazes de usar a lei dos gases ideais para relacionar os valores de ΔH e ΔU.

Como fazemos isso?

Suponha que inicialmente existam n_{inicial} mols de um gás ideal (como reagentes). A entalpia inicial é

$$H_{\text{inicial}} = U_{\text{inicial}} + PV_{\text{inicial}} = U_{\text{inicial}} + n_{\text{inicial}}RT$$

Para a segunda igualdade, usamos a lei dos gases ideais para substituir PV por nRT. Depois que a reação estiver completada, existem n_{final} mols de gás ideal (como produtos). A entalpia é então

$$H_{\text{final}} = U_{\text{final}} + PV_{\text{final}} = U_{\text{final}} + n_{\text{final}}RT$$

A diferença é

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = \Delta U + (n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}})RT$$

Se escrevemos $\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$, obtemos

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}} RT \qquad \textbf{(28)}$$

onde $\Delta n_{\text{gás}}$ é a variação no número de mols do gás na reação (positiva para a formação de gás, negativa para o consumo de gás).

A entalpia de reação é menos negativa que a energia interna da reação para reações que geram gases; para reações em que não varia a quantidade de gás, as duas quantidades são praticamente as mesmas.

EXEMPLO 6.8 Relacionando a variação de entalpia com a variação de energia interna para uma reação química

Um calorímetro a volume constante mostrou que a perda de calor que acompanha a combustão de 1.000 mols de moléculas de glicose na reação $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$ é 2.559 kJ a 298 K, ou seja $\Delta U = -2.559$ kJ. Qual é a variação na entalpia para a mesma reação?

ESTRATÉGIA Precisamos identificar a variação no número de mols de moléculas do gás e então usar a Eq. 28. Para R, usamos o valor em joules por kelvin por mol.

SOLUÇÃO Há 6 mols de moléculas de gás à esquerda como reagentes e 12 mols à direita como produtos, então $\Delta n_{\text{gás}} = +6$ mol. Da Eq.28 segue que

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta n_{\text{gás}} RT \\ &= -2.559\ \text{kJ} + [(6\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})] \\ &= -2.559\ \text{kJ} + 1{,}49 \times 10^4\ \text{J} = -2.559\ \text{kJ} + 14{,}9\ \text{kJ} = -2.544\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Observe que a variação na entalpia é menos negativa que a variação na energia interna. Menos energia pode ser obtida como calor à pressão constante porque o sistema deve usar alguma energia para expandir-se para proporcionar mais espaço para os produtos da reação.

AUTOTESTE **6.14A** A equação termoquímica para a combustão do ciclohexano, C_6H_{12}, é $C_6H_{12}(l) + 9\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$, $\Delta H = -3.920$ kJ a 298 K. Qual é a variação na energia interna para a combustão de 1,00 mol de $C_6H_{12}(l)$ a 298 K?

[***Resposta***: $\Delta H = -3.910$ kJ]

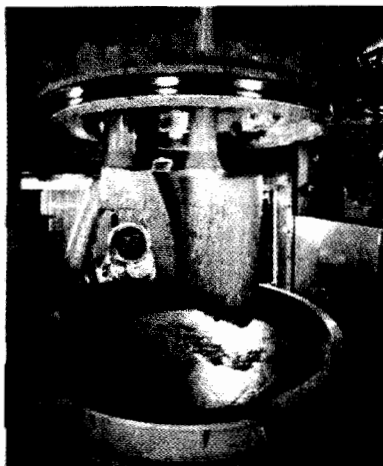



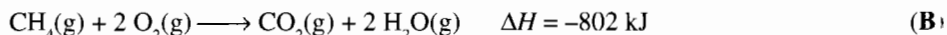
FIGURA 6.25 Nesta preparação de combustível de foguete para o ônibus espacial, reagentes em pó são misturados com uma base de polímero líquido e endurecidos dentro da cápsula do foguete auxiliar.

AUTOTESTE **6.14B** A reação $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Al_2O_3(s)$ foi estudada como parte de uma pesquisa para usar alumínio em pó como combustível de foguete (Fig. 6.25). Foi encontrado que 1,00 mol de Al produziu 3.378 kJ de calor sob condições de pressão constante a 1.000°C. Qual é a variação na energia interna para a combustão de 1,00 mol de Al?

6.16 As entalpias-padrão de reação

O calor liberado ou absorvido por uma reação depende do estado físico dos reagentes e produtos. Esta variação sugere que poderíamos introduzir um conjunto de condições "padrão" que podem ser usadas para apresentar as entalpias de reação. Por exemplo, vamos considerar outra vez a combustão do metano. Podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes, para dois diferentes conjuntos de produtos:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = -802\ \text{kJ} \qquad \textbf{(B)}$$

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -890\ \text{kJ} \qquad \textbf{(C)}$$

Na primeira reação, toda a água é produzida como vapor; na segunda, é produzida como água líquida. O calor produzido é diferente em cada caso. Vimos anteriormente que a entalpia da água (vapor) é 44 $kJ \cdot mol^{-1}$ maior que a água líquida a 25°C (ver Tabela 6.2). Como resultado, um adicional de 88 kJ (para 2 mols de H_2O) permanece armazenado no sistema se o vapor de água é formado (Fig. 6.26). Se os 2 mols de $H_2O(g)$ subseqüentemente condensam, um adicional de 88 kJ é liberado como calor.

Todas as tabelas neste livro fornecem dados para reações na qual cada reagente e produto estão em seu **estado-padrão**, isto é, na sua forma pura a exatamente 1 bar. O estado-padrão do gelo é gelo puro a 1 bar. Um soluto em uma solução líquida está em seu estado-padrão quando sua concentração é 1 $mol \cdot L^{-1}$.

O estado-padrão costumava ser definido para 1 atm e não 1 bar; entretanto, o último agora é aceito como padrão. A pequena variação na pressão-padrão faz uma diferença desprezível para a maioria dos valores numéricos, assim é normalmente seguro usar tabelas de dados compilados para 1 atm.

Uma entalpia de reação baseada nos estados-padrão é chamada de **entalpia-padrão de reação**, $\Delta H_r°$. A entalpia-padrão de reação é a entalpia da reação quando reagentes em seus estados-padrão transformam-se em produtos em seus estados-padrão. Por exemplo, para a reação (**C**), o valor $\Delta H_r° = -890\ kJ \cdot mol^{-1}$ significa que o calor liberado é 890 kJ por mol de CH_4, quando metano puro a 1 bar reage com oxigênio puro a 1 bar, dando gás dióxido de carbono puro e água líquida pura, ambos a 1 bar (Fig. 6.27). As entalpias de reação não variam muito com a pressão, então os valores-padrão fornecem uma boa indicação da variação na entalpia para pressões próximas a 1 bar.

A maioria dos dados termodinâmicos são apresentados para 25°C (mais precisamente 298,15 K). A temperatura não faz parte da definição de estados-padrão: podemos ter um estado-padrão em qualquer temperatura; 298,15 é simplesmente a temperatura mais comum usada em tabelas de dados. Todas as entalpias de reação usadas neste texto são para 298,15 K a menos que outra temperatura esteja indicada.

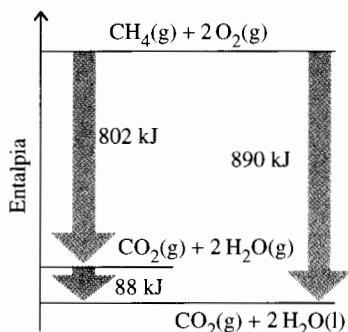



FIGURA 6.26 A entalpia muda quando o metano queima para dar dióxido de carbono e água gasosa ou água líquida.

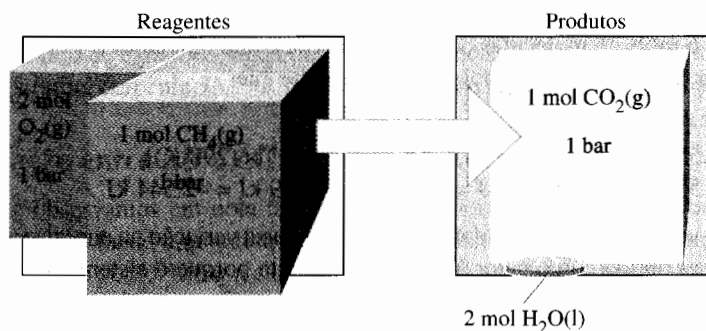



FIGURA 6.27 A entalpia-padrão de reação é a diferença na entalpia entre os produtos puros, cada um a 1 bar, e os reagentes puros à mesma pressão e temperatura especificada (que é comumente, mas não necessariamente, 298 K). Este esquema é para a combustão do metano a dióxido de carbono e água líquida.

Entalpias-padrão de reação se referem a reações nas quais os reagentes e produtos estão em seus estados-padrão; eles são normalmente apresentados para a temperatura de 298,15 K.

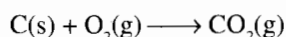
FIGURA 6.28 Se a reação total pode ser quebrada em um conjunto de passos, então a entalpia da reação total é a soma das entalpias de reação daqueles passos. Nenhum dos passos necessita ser uma reação que de fato ocorra no laboratório.

6.17 Combinando entalpias de reação: lei de Hess

A entalpia é uma função de estado; portanto o valor de ΔH é independente do caminho entre os estados inicial e final. Vimos uma aplicação desta abordagem na Seção 6.12, quando calculamos a variação de entalpia para um processo físico total como a soma das variações de entalpia para uma série de dois passos separados. A mesma regra aplica-se a reações químicas. Nesse contexto, a regra é conhecida como **lei de Hess**: *a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação dos passos em que a reação pode ser dividida.* A lei de Hess aplica-se mesmo se as reações intermediárias, ou a reação total, não possam, de fato, ser realizadas.

Fornecidas as equações de cada passo balanceado e das individuais, são adicionadas à equação para dar a equação da reação de interesse, a entalpia de reação pode ser calculada a partir de uma seqüência conveniente de reações (Fig. 6.28). Como veremos, a lei de Hess também permite obter facilmente dados de combustão para compilar informação sobre uma variedade de reações.

Como exemplo da lei de Hess, vamos considerar a oxidação do carbono a dióxido de carbono:

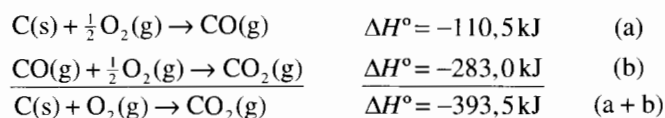
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Pode-se pensar nesta reação acontecendo em dois passos. Um passo é a oxidação do carbono a monóxido de carbono:

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H° = -110{,}5 \text{ kJ}$$

O segundo passo é a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono:

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283{,}0 \text{ kJ}$$

O processo em dois passos é um exemplo de uma **seqüência de reações**, uma série de reações nas quais os produtos de uma reação tomam parte como reagente na outra reação. A equação para a **reação total**, o resultado líquido da seqüência, é a soma das equações para os passos intermediários:

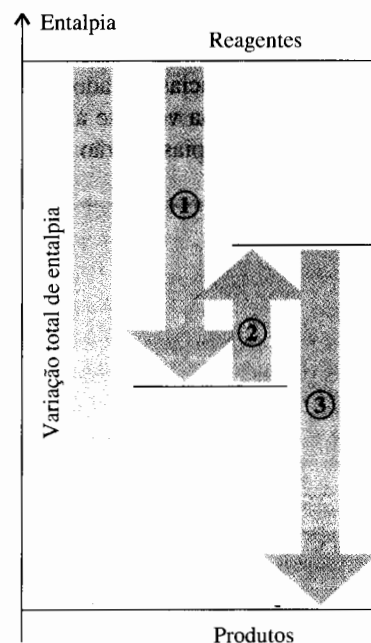
$$\begin{array}{lll} C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) & \Delta H° = -110{,}5\,\text{kJ} & \text{(a)} \\ \underline{CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)} & \underline{\Delta H° = -283{,}0\,\text{kJ}} & \text{(b)} \\ C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) & \Delta H° = -393{,}5\,\text{kJ} & \text{(a + b)} \end{array}$$

O mesmo procedimento é usado para predizer as entalpias de reações que não podemos medir diretamente no laboratório. O procedimento está descrito na Caixa de ferramentas 6.1.

Equações termoquímicas para os passos individuais de uma seqüência de reações podem ser combinadas para fornecer a equação termoquímica para a reação total.

CAIXA DE FERRAMENTAS 6.1 Como usar a lei de Hess

Para usar a lei de Hess, precisamos de uma seqüência de reações que adicionadas resultem na equação de interesse. Em muitos casos (como a oxidação do carbono mencionada no texto), podemos rapidamente identificar quais equações usar. Um procedimento mais sistemático pode ser útil quando a seqüência não é óbvia.

Passo 1 Selecione um dos reagentes na reação global e escreva uma equação onde ele apareça como um reagente.

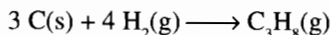
Passo 2 Selecione um dos produtos na reação global e escreva a reação química na qual ele apareça como um produto. Adicione essa equação à equação escrita no passo 1.

Passo 3 Cancele as espécies não-procuradas na soma obtida no passo 2 adicionando uma equação que tenha a mesma substância ou substâncias no lado oposto da seta.

Passo 4 Uma vez que a seqüência tenha sido completada, combine as entalpias-padrão de reação.

Em cada passo, podemos necessitar inverter ou multiplicar a equação por um fator. Como visto na Eq. 25, se necessitamos inverter uma reação química, temos que mudar o sinal da entalpia de reação. Se multiplicamos os coeficientes estequiométricos por um fator, devemos multiplicar a entalpia de reação pelo mesmo fator.

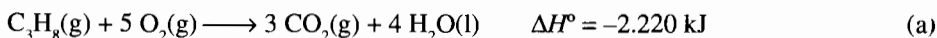
EXEMPLO 6.9 Usando a lei de Hess

Consideremos a síntese do propano, C_3H_8, um gás usado como combustível em acampamentos:

$$3\,C(s) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$$

É difícil medir a variação de entalpia desta reação. Entretanto, entalpias de reações de combustão são mais fáceis de medir. Temos os seguintes dados experimentais:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2.220\text{ kJ} \qquad \text{(a)}$$

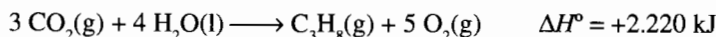
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -394\text{ kJ} \qquad \text{(b)}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -286\text{ kJ} \qquad \text{(c)}$$

Passo 1 Somente (b) e (c) tem ao menos um dos reagentes. Em ambos os casos, eles estão do lado correto da seta na reação química global. Selecionamos (b) e multiplicamos por 3, para originar o coeficiente do carbono que aparecerá na equação final:

$$3\,C(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 3 \times (-394\text{ kJ}) = -1.182\text{ kJ}$$

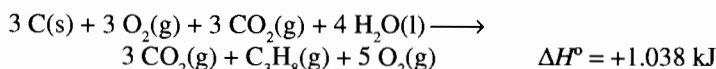
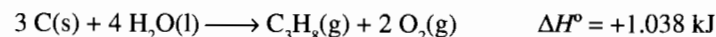
Passo 2 Para obter C_3H_8 à direita, invertemos a equação (a), mudando o sinal de sua entalpia de reação, e adicionando à equação obtida anteriormente:

$$3\,C(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -1.182\text{ kJ}$$

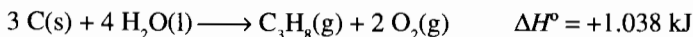
$$3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +2.220\text{ kJ}$$

A soma dessas duas equações é:

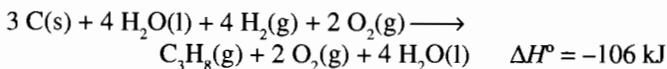
$$3\,C(s) + 3\,O_2(g) + 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +1.038\text{ kJ}$$

Simplificando:

$$3\,C(s) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +1.038\text{ kJ}$$

Passo 3 Para cancelar o reagente não-procurado H_2O e o produto O_2, adicionamos a equação (c) depois de multiplicá-la por 4:

$$3\,C(s) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +1.038\text{ kJ}$$

$$4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = 4 \times (-286\text{ kJ}) = -1.144\text{ kJ}$$

Passo 4 A soma dessas duas reações é:

$$3\,C(s) + 4\,H_2O(l) + 4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,O_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -106\text{ kJ}$$

a qual pode ser simplificada a:

$$3\,C(s) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H^\circ = -106\text{ kJ}$$

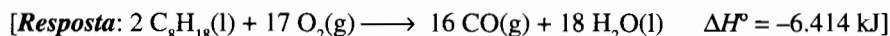
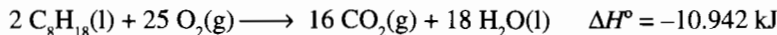
dando-nos a quantidade pretendida.

AUTOTESTE 6.15A Gasolina, que contém octano como um componente, pode queimar a monóxido de carbono se o fornecimento de ar for restrito. Obtenha a entalpia-padrão de

reação para a combustão incompleta do octano líquido no ar a monóxido de carbono e água líquida a partir das entalpias-padrão de reação para combustão do octano e monóxido de carbono:

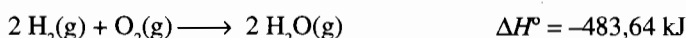
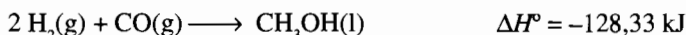
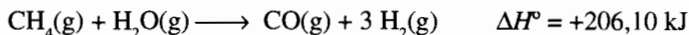
$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l) \quad \Delta H° = -10.942\ kJ$

$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) \quad \Delta H° = -566{,}0\ kJ$

[***Resposta***: $2\ C_8H_{18}(l) + 17\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO(g) + 18\ H_2O(l) \quad \Delta H° = -6.414\ kJ$]

AUTOTESTE **6.15B** Metanol é combustível líquido de queima limpa considerado como substituinte da gasolina. Pode ser produzido através da reação controlada do oxigênio do ar com metano do gás natural. Encontre a entalpia-padrão de reação para a formação de 1 mol de CH_3OH a partir de metano e oxigênio, dadas as seguintes informações:

$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g) \quad \Delta H° = +206{,}10\ kJ$

$2\ H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \quad \Delta H° = -128{,}33\ kJ$

$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) \quad \Delta H° = -483{,}64\ kJ$

6.18 A liberação de calor das reações

As reações de combustão fornecem a maior parte da energia que necessitamos, produzindo energia pela queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural). Como as reservas destes combustíveis são limitadas, alternativas estão sendo procuradas (Quadro 6.2); mas mesmo estes novos combustíveis serão queimados.

A **entalpia-padrão de combustão**, $\Delta H_c°$, é a variação na entalpia por mol de uma substância que é queimada em uma reação de combustão sob condições-padrão. Na combustão de um composto orgânico, o carbono forma gás dióxido de carbono e o hidrogênio forma água líquida; qualquer nitrogênio presente é liberado como N_2, a menos que especifiquemos que são formados óxidos de nitrogênio.

Entalpias-padrão de combustão estão listadas na Tabela 6.3 e no Apêndice 2A. Vimos como usar as entalpias de combustão para obter as entalpias-padrão das reações (ver Caixa de ferramentas 6.1). Aqui vamos considerar outra aplicação prática — a escolha de um combustível. Por exemplo, suponhamos que queremos saber quanto calor é liberado na combustão de 150 g de metano. A equação termoquímica permite-nos escrever a seguinte relação

$1\ \text{mol de}\ CH_4 \simeq 890\ kJ$

e usá-la como fator de conversão no caminho usual (**1**).

TABELA **6.3** Entalpias-padrão de combustão a 25°C*

Substância	Fórmula	$\Delta H_c° = kJ \cdot mol^{-1}$
benzeno	$C_6H_6(l)$	− 3.268
carbono	C(s, grafite)	− 394
etanol	$C_2H_5OH(l)$	− 1.368
etino (acetileno)	$C_2H_2(g)$	− 1.300
glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	− 2.808
hidrogênio	$H_2(g)$	− 286
metano	$CH_4(g)$	− 890
octano	$C_8H_{18}(l)$	− 5.471
propano	$C_3H_8(g)$	− 2.220
uréia	$CO(NH_2)_2(s)$	− 632

* Na combustão, carbono é convertido a dióxido de carbono, hidrogênio a água líquida e nitrogênio a nitrogênio gasoso. Mais valores são dados no Apêndice 2A.

QUADRO 6.2 O QUE ISSO TEM A VER COM... O MEIO AMBIENTE?

Combustíveis alternativos

Nosso complexo estilo de vida moderno depende de uma disponibilidade constante de energia barata. De fato, nosso estilo de vida tornou-se possível graças à descoberta e refinamento de combustíveis fósseis, combustíveis que são o resultado da decomposição da matéria orgânica enterrada a milhões de anos atrás. O gás natural que aquece nossas casas, a gasolina que abastece nossos automóveis, o carvão que fornece muito da energia elétrica são combustíveis fósseis. Vastas reservas de petróleo, a fonte de combustíveis hidrocarbonetos líquidos tais como a gasolina, e carvão existem em várias regiões do mundo. Entretanto, embora grandes, estas reservas são limitadas e estamos usando-as muito mais rápido do que elas podem ser repostas.* Além disso, a queima de combustíveis fósseis prejudica nosso meio ambiente, e o dióxido de carbono produzido como produto da combustão contribui para o aquecimento global (Quadro 15.1). Métodos de geração de energia alternativos, tais como energia hidrelétrica, energia eólica, energia solar e combustíveis alternativos estão sendo procurados para reduzir a demanda por combustíveis fósseis.

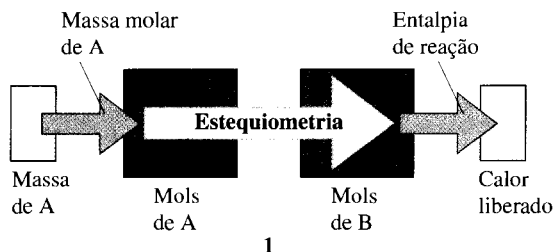
A biomassa composta de resíduos de celulose neste reator está sendo digerida por enzimas especiais que decompõem em etanol. Estas enzimas estão sendo extensivamente estudadas para aumentar a eficiência da conversão.

Três dos mais promissores combustíveis alternativos são o hidrogênio, o etanol e o metano. O hidrogênio é obtido da água do oceano mediante o uso de uma corrente elétrica. O etanol é obtido da fermentação de *biomassa*, o nome dado a materiais vegetais que podem ser queimados ou reagir para produzir combustíveis. O metano é gerado pela digestão por bactérias de resíduos tais como detritos e resíduos agrícolas. Em cada caso, o combustível é *renovável*. Isto significa que a fonte de combustível é a cada ano reabastecida pelo sol. O uso do hidrogênio como combustível é discutido na Seção 14.5. Aqui vamos ver o etanol e o metano.

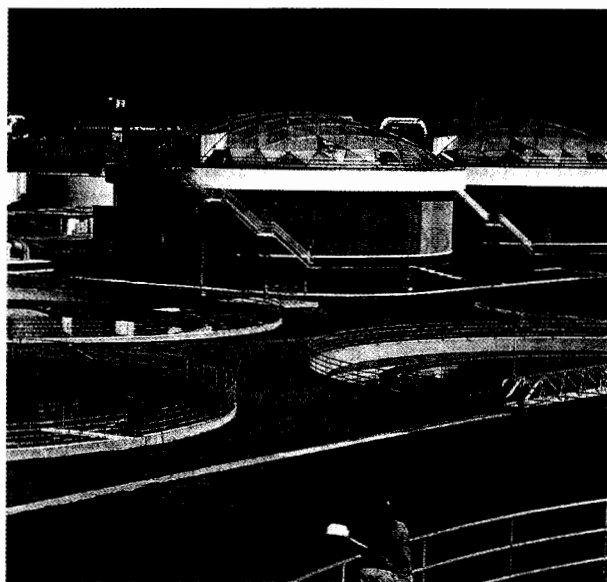
O etanol, CH_3CH_2OH, é produzido a partir da fermentação biológica de amidos em grãos, principalmente milho. Atualmente representa cerca de 10% do volume de gasolina nos Estados Unidos, o que reduz a poluição e o uso de petróleo. O átomo de oxigênio na molécula de etanol reduz a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos ajudando a assegurar a combustão completa. Um "bushel"** de milho (cerca de 30 L) pode produzir

* N. de A. Acredita-se que nossas reservas de petróleo durarão somente outros 50 anos na presente velocidade de consumo.

** N. de T. Bushel: unidade de medida de volume, igual a aproximadamente 36,4 L na Inglaterra e 35,2 L nos Estados Unidos.

1

Já sabemos como usar a massa molar do metano (16,04 $g{\cdot}mol^{-1}$) para calcular o número de mols de CH_4 correspondente a 150 g. Dessas relações, podemos escrever

$$\text{Calor liberado} = \left(\frac{150\ \text{g CH}_4}{16{,}04\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)\times\left(\frac{890\ \text{kJ}}{1\ \text{mol CH}_4}\right) = 8{,}32\times10^3\ \text{kJ}$$

aproximadamente 10 L de etanol. Um problema com o etanol como combustível é que os açúcares e os amidos fermentados para produzi-los são geralmente caros. Entretanto, a celulose de palha e talos de milho descartados como refugos quando os grãos são colhidos estão agora atraindo a atenção. A celulose é o material estrutural nas plantas. É constituído de açúcares simples, tais como o amido, mas a bactéria que fermenta amidos não pode digerir celulose. Pesquisas estão sendo realizadas com enzimas que quebram celulose em açúcares que podem ser digeridos. Este processo poderia aumentar enormemente as quantidades de biomassa disponíveis para produção de combustíveis, porque palha, madeira, grama e praticamente todos materiais vegetais poderiam ser usados para produzir combustíveis.

Estes tanques em uma estação de tratamento de água são usados para gerar metano por condições de digestão anaeróbia de detritos. O metano produzido fornece muito da energia necessária para a operação da estação.

De fato, a quantidade de etanol que poderia ser obtida de biomassa, desta maneira, poderia ser suficiente para substituir toda a gasolina hoje usada. A desvantagem é que a biomassa poderia então não estar disponível para o enriquecimento do solo.

O metano, CH_4, é também obtido de materiais biológicos, mas a digestão é anaeróbica, o que significa que ocorre na ausência de oxigênio. Atualmente, muitas plantas de tratamentos de resíduos tem digestores anaeróbios que produzem o metano para operar as plantas. Para gerar metano por digestão anaeróbica em larga escala, materiais adicionais, tais como açúcares originários da decomposição enzimática de biomassa, poderiam ser necessários. O metano poderia ser menos útil que o etanol como combustível para transporte, por causa de sua baixa *densidade entálpica*, a entalpia de combustão por litro. Entretanto, poderia ser usado em todo lugar onde o gás natural é usado.

O metano e o etanol produzem dióxido de carbono quando queimados e então contribuem para o efeito estufa e aquecimento global. Entretanto, eles geram menos dióxido de carbono por grama que a gasolina e podem ser renovados a cada ano, contanto que o sol brilhe e produza plantas verdes.

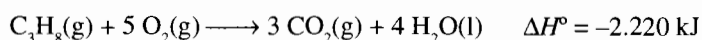
Leitura complementar: J.J.Sheehan, Capítulo 1: Bioconversion for production of renewable transportation fuels in the United States, a strategic perspective, *ACS Symposium Series, No. 566, Enzymatic conversion of biomass for fuels production*, M. E. Himmel, J. O. Baker and R. P. Overend (Eds.). (Washington, DC: American Chemical Society, 1994).

EIA, Renewable energy annual, http://www.eia.doe.gov/solar.renewables/renewable.energy.annual/contents.html (Washington, DC: Department of Energy, 1997).

O calor absorvido ou liberado por uma reação pode ser tratado como reagente ou produto na relação estequiométrica.

EXEMPLO 6.10 Calculando o calor liberado por um combustível

Quanto propano deveria um transportador levar: necessitamos de fato levar um quilograma de gás? Calcule a massa de propano que você poderia precisar queimar para obter 350 kJ de calor, que é a energia suficiente para aquecer exatamente 1 L de água da temperatura ambiente (20°C) até o ponto de ebulição ao nível do mar (se ignoramos as perdas de calor). A equação termodinâmica é

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.220\text{ kJ}$$

ESTRATÉGIA O primeiro passo é converter o calor necessário liberado para mols de moléculas de combustível usando a equação termoquímica. Convertemos então o número de moléculas de combustível para gramas usando a massa molar do combustível.

SOLUÇÃO A equação termoquímica nos diz que

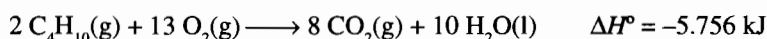
$$2.220\ \text{kJ} \simeq 1\ \text{mol}\ C_3H_8$$

A massa molar do propano é 44,09 g·mol^{-1}. Segue que:

$$\text{Massa de } C_3H_8 \text{ necessária} = (350\ \text{kJ}) \times \left(\frac{1\,\text{mol}\ C_3H_8}{2.220\ \text{kJ}}\right) \times (44{,}09\,\text{g·mol}^{-1})$$
$$= 6{,}95\,\text{g}\ C_3H_8$$

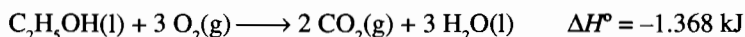
Isto é, menos de 7 g de propano são necessários para fazer a água ferver (ou mais, se considerarmos as perdas de calor).

AUTOTESTE **6.16A** A equação termoquímica para a combustão do butano é

$$2\ C_4H_{10}(g) + 13\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 10\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -5.756\ \text{kJ}$$

Que massa de butano necessita ser queimada para fornecer 350 kJ de calor? Seria mais fácil engarrafar butano que propano?

[***Resposta***: 7,07 g. O propano seria um pouco mais leve para carregar.]

AUTOTESTE **6.16B** Etanol em gel é outro combustível usado em acampamentos. Que massa de etanol precisa ser queimada para fornecer 350 kJ de calor? A equação termoquímica para a combustão é

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.368\ \text{kJ}$$

6.19 As entalpias-padrão de formação

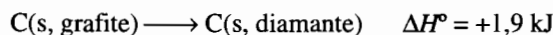
Existem milhões de reações possíveis, e estaria fora de questão listar cada uma com sua entalpia-padrão de reação. Entretanto, os químicos inventaram uma alternativa engenhosa. Há dois estágios. Primeiro eles relacionam a "entalpia-padrão de formação" das substâncias. Então, combinam estas quantidades para obter a entalpia da reação que eles precisam. Vamos ver estes dois estágios por partes.

A **entalpia-padrão de formação,** $\Delta H_f°$, de uma substância é a entalpia de reação para a formação de uma substância a partir de seus elementos na sua *forma mais estável* (com exceção do fósforo: o fósforo branco é usado porque é muito mais fácil obtê-lo puro que em outras formas alotrópicas mais estáveis). Entalpia-padrão de formação é expressa em quilojoules por mol de uma substância (kJ·mol^{-1}). Obtivemos $\Delta H_f°$ para o etanol, por exemplo, a partir da equação termoquímica para sua formação a partir do grafite (a forma mais estável do carbono) e hidrogênio gasoso e oxigênio:

$$2\ C(s) + 3\ H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H° = -277{,}69\,\text{KJ}$$

Observe que a equação termoquímica está escrita para a formação de 1 mol de $C_2H_5OH(l)$; então é necessário um coeficiente fracionário para O_2. Vemos que $\Delta H_f°$ (C_2H_5OH, l) = – 277,69 kJ·mol^{-1}. Repare também que a substância e seu estado são especificados para identificar a variação de entalpia, então sabemos de que espécie e de qual forma dessa espécie estamos falando.

A entalpia-padrão de formação de um elemento em sua forma mais estável é definido como 0. Entretanto, a entalpia de formação de um elemento em uma forma diferente da mais estável é diferente de zero. Por exemplo, a conversão do carbono de grafite a diamante é endotérmica:

$$C(\text{s, grafite}) \longrightarrow C(\text{s, diamante}) \qquad \Delta H° = +1{,}9\ \text{kJ}$$

A entalpia-padrão de formação do diamante é +1,9 kJ·mol^{-1}. Quando esta mudança ocorre, 1,9 kJ·mol^{-1} de energia devem ser fornecidos como calor para mudar o arranjo de ligações no grafite no seu correspondente arranjo no diamante. Quando o arranjo das ligações no diamante retorna ao arranjo característico do grafite, 1,9 kJ·mol^{-1} de energia são liberados como calor.

Quando um composto não pode ser sintetizado a partir de seus elementos diretamente (ou a reação é muito difícil para ser estudada), sua entalpia de formação pode ainda ser determina-

TABELA 6.4 Entalpias-padrão de formação a 25°C*

Substância	Fórmula	$\Delta H_f°$, kJ·mol^{-1}	Substância	Fórmula	$\Delta H_f°$, kJ·mol^{-1}
Compostos inorgânicos			**Compostos orgânicos**		
amônia	$NH_3(g)$	−46,11	benzeno	$C_6H_6(l)$	+49,0
dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393,51	etanol	$C_2H_5OH(l)$	−277,69
monóxido de carbono	$CO(g)$	−110,53	etino (acetileno)	$C_2H_2(g)$	+226,73
tetróxido de dinitrogênio	$N_2O_4(g)$	+9,16	glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1.268
cloreto de hidrogênio	$HCl(g)$	−92,31	metano	$CH_4(g)$	−74,81
fluoreto de hidrogênio	$HF(g)$	−271,1			
dióxido de nitrogênio	$NO_2(g)$	+33,18			
óxido nítrico	$NO(g)$	+90,25			
cloreto de sódio	$NaCl(s)$	−411,15			
água	$H_2O(l)$	−285,83			
	$H_2O(g)$	−241,82			

* Uma lista muito mais ampla é dada no Apêndice 2A.

FIGURA 6.29 A entalpia de reação pode ser obtida das entalpias de formação dos reagentes e produtos de seus elementos. Então a entalpia de reação é a diferença entre as duas.

da usando sua entalpia de combustão. Alguns valores estão listados na Tabela 6.4, e uma lista mais ampla pode ser encontrada no Apêndice 2A.

Vamos agora ver como combinar entalpias-padrão de formação para calcular uma entalpia-padrão de reação. Primeiro, calculamos a entalpia de reação para a formação de todos os produtos desde seus elementos. Para isto, usamos as entalpias de formação dos produtos. Depois calculamos a entalpia de reação para a formação de todos os reagentes a partir de seus elementos. A diferença entre estes dois totais é a entalpia-padrão da reação (Fig. 6.29):

$$\Delta H_r° = \sum n \Delta H_f° \text{ (produtos)} - \sum n \Delta H_f° \text{ (reagentes)} \quad (29)$$

Nessa expressão, os n são os coeficientes estequiométricos na equação química e o símbolo $\sum$ (sigma) representa uma soma. A primeira soma é a entalpia de formação dos produtos. A segunda soma é o total similar para os reagentes. A Caixa de ferramentas 6.2 explica com mais detalhes como usar esta expressão.

Entalpias-padrão de formação podem ser combinadas para obter a entalpia-padrão de qualquer reação.

CAIXA DE FERRAMENTAS 6.2 Como usar as entalpias-padrão de formação

Esta Caixa de ferramentas mostra como usar a expressão na Eq. 29 para calcular a entalpia-padrão da reação. Para usar a expressão:

Passo 1 Escreva a equação química para a reação de interesse.

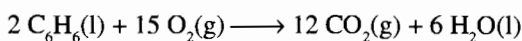
Passo 2 Some as entalpias individuais de formação dos produtos. Cada valor é multiplicado pelo coeficiente estequiométrico apropriado. Lembre que a entalpia-padrão de formação de um elemento na sua forma mais estável é 0.

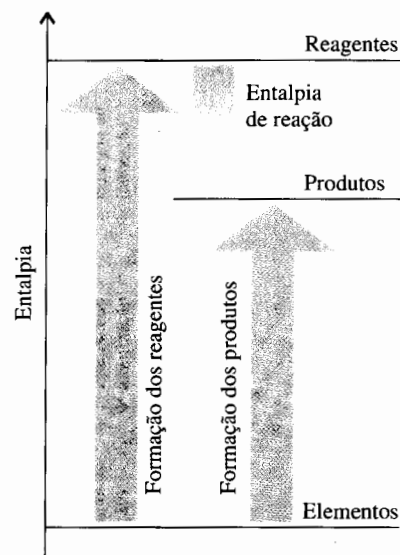
Passo 3 Calcule a entalpia total de formação dos reagentes da mesma forma.

Passo 4 Subtraia a segunda soma da primeira.

EXEMPLO 6.11 Usando entalpias-padrão de formação para calcular a entalpia-padrão de combustão

Vamos usar a informação da Tabela 6.4 para predizer a entalpia de combustão do benzeno, um composto minoritário da gasolina.

Passo1 A reação de combustão a considerar é

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Passo 2 A entalpia total de formação dos produtos é

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f^\circ \text{ (produtos)} &= 12\ \Delta H_f^\circ(CO_2\ ,\ g) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O, l)\\ &= 12\ (-393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1}) + 6\ (-285{,}83\ kJ\cdot mol^{-1})\\ &= -4.722{,}12 - 1.714{,}98\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &= -6.437{,}10\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Passo 3 A entalpia total de formação dos reagentes é

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f^\circ \text{ (reagentes)} &= 2\Delta H_f^\circ(C_6H_6, l) + 15\Delta H_f^\circ(O_2, g)\\ &= 2\ (49{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}) + 15\ (0)\\ &= +98{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Passo 4 A diferença entre os dois totais é

$$\Delta H_r^\circ = (-6.437{,}10) - 98{,}0\ kJ\cdot mol^{-1} = -6.535{,}1\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Suponha que queremos encontrar a entalpia-padrão de combustão do benzeno. Terminamos de determinar a combustão para 2 mols de C_6H_6, temos então que dividir por 2 para encontrar a entalpia de combustão por mol de moléculas de benzeno:

$$\Delta H_c^\circ = \frac{-6.535{,}1\ kJ\cdot mol^{-1}}{2} = -3.267{,}6\ KJ\cdot mol^{-1}$$

AUTOTESTE **6.17A** Calcule a entalpia-padrão de combustão da glicose usando a informação constante na Tabela 6.4 e Apêndice 2A.

[***Resposta***: –2.808 kJ·mol^{-1}]

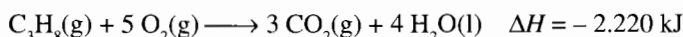
AUTOTESTE **6.17B** Você teve uma inspiração: talvez diamantes possam ser um ótimo combustível! Calcule a entalpia-padrão de combustão de diamantes usando a informação do Apêndice 2A.

Entalpias-padrão de formação são comumente determinadas dos dados de combustão usando a Eq. 29. O procedimento é o mesmo, mas a entalpia-padrão de reação é conhecida e o valor desconhecido é uma das entalpias de formação.

EXEMPLO 6.12 Usando entalpias de reação para calcular uma entalpia de formação

Vamos usar a informação da Tabela 6.4 e a entalpia de combustão do gás propano para calcular a entalpia de formação do propano, um gás que é freqüentemente usado em acampamentos e em churrascos ao ar livre.

Passo1 A reação de combustão a considerar é

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \quad \Delta H = -\ 2.220\ kJ$$

Passo 2 A entalpia total de formação dos produtos é

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f^\circ \text{ (produtos)} &= 3\Delta H_f^\circ(CO_2, g) + 4\Delta H_f^\circ(H_2O, l)\\ &= 3(-393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1}) + 4(-285{,}83\ kJ\cdot mol^{-1})\\ &= -1.180{,}53 - 1.143{,}32\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &= -2.323{,}85\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Passo 3 A entalpia total de formação dos reagentes é

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f^\circ \text{ (reagentes)} &= \Delta H_f^\circ(C_3H_8, g) + 5\Delta H_f^\circ(O_2, g)\\ &= \Delta H_f^\circ(C_3H_8, g)\end{aligned}$$

porque $\Delta H_f^\circ(O_2, g) = 0$.

Passo 4 A diferença entre os dois totais é igual a entalpia de reação

$$-2.323{,}85\ kJ\cdot mol^{-1} - \Delta H_f^\circ(C_3H_8, g) = -2.220\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Segue que $\Delta H_f^\circ(C_3H_8, g) = -104\ kJ\cdot mol^{-1}$.

AUTOTESTE **6.18A** Calcule a entalpia-padrão de formação do etino, o combustível usado nos maçaricos de solda de oxiacetileno, usando a informação das Tabela 6.3 e 6.4.

[***Resposta***: +227 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE **6.18B** Calcule a entalpia-padrão de formação da uréia, $CO(NH_2)_2$, um subproduto do metabolismo das proteínas, usando a informação das Tabela 6.3 e 6.4.

6.20 O ciclo de Born-Haber

Vimos na Seção 2.2 que as variações de energia que acompanham a formação de um sólido poderiam ser estimadas com base em um modelo — o modelo iônico — no qual a principal contribuição para a energia provinha da interação coulombiana entre íons. Entretanto, um modelo pode proporcionar somente uma estimativa: necessitamos um caminho confiável para medir a variação de energia também. Se as energias medidas e calculadas são similares, podemos concluir que o modelo iônico é confiável para uma substância particular. Se as duas energias são acentuadamente diferentes, sabemos que o modelo iônico deve ser melhorado ou descartado.

A diferença na entalpia molar entre um sólido e um gás de íons extremamente separados é chamada de **entalpia de rede** do sólido, ΔH_L*:

$$\Delta H_L = H_m(\text{íons, g}) - H_m(\text{s}) \qquad (30)$$

A entalpia de rede pode ser identificada com o calor necessário para vaporizar o sólido à pressão constante; e quanto maior a entalpia de rede, mais calor é exigido. Uma quantidade de calor, igual à entalpia de rede, é liberada quando o sólido se forma a partir dos íons gasosos.

A entalpia de rede de um sólido não pode ser medida diretamente. Entretanto, podemos obtê-la por outro caminho, um que combina outras medidas. Este caminho, aproveita-se da primeira lei da termodinâmica e, em particular, do fato que a entalpia é uma função de estado. O procedimento usa o **ciclo de Born-Haber**, um caminho fechado de passos, um dos quais é a formação de uma rede sólida a partir de íons gasosos (Fig. 6.30). O ciclo segue as variações de entalpia que ocorrem quando começamos com elementos puros, os atomizamos a átomos gasosos, os ionizamos então a íons gasosos, permitimos que os íons formem um sólido iônico, e convertemos o sólido novamente a elementos puros. A única entalpia desconhecida é aquela do passo em que o sólido iônico se forma a partir dos íons gasosos. O ciclo de Born-Haber permite-nos calcular este valor, que é o negativo da entalpia de rede.

Como a entalpia é uma função de estado, a soma das variações de entalpia no ciclo é 0: a entalpia final do ciclo deve ser a mesma que a entalpia inicial, porque o sistema está no mesmo estado. Portanto, se conhecemos todas as variações de entalpia exceto a de rede, podemos determiná-la a partir dos outros passos, como explicado na Caixa de ferramentas 6.3.

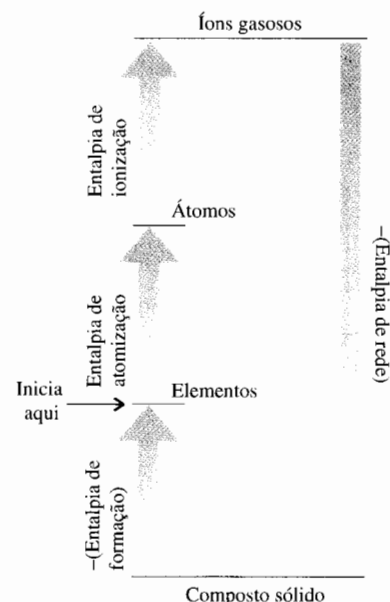



FIGURA 6.30 Em um ciclo de Born-Haber, selecionamos uma seqüência de passos que começa e termina no mesmo ponto (os elementos, por exemplo). Um dos passos é a formação do sólido a partir de um gás de íons. A soma das variações da entalpia para o ciclo completo é 0 porque entalpia é uma função de estado.

▶▶ O ciclo de Born-Haber tem os nomes do cientista alemão Max Born, que contribuiu para o desenvolvimento da física quântica, e de Fritz Haber, que desenvolveu um processo para a síntese de amônia que revolucionou a indústria química global (Capítulo 9).

CAIXA DE FERRAMENTAS 6.3 Como usar o ciclo de Born-Haber

Comece com os elementos — tipicamente um metal e um não-metal — em quantidades apropriadas para formar o composto, e então faça as seguintes mudanças adicionando uma seta ao diagrama para cada mudança. Para um processo endotérmico, desenhe uma seta apontando para cima, para um processo exotérmico, desenhe a seta apontando para baixo.

Passo 1 Atomize o metal e o não-metal e escreva as correspondentes entalpias de formação dos átomos (Apêndice 2A) ao lado das setas que apontam para cima no diagrama.

Passo 2 Forma-se o cátion gasoso do metal. Este passo requer a energia de ionização do elemento e possivelmente a soma das primeira e segunda energias de ionização. A seta correspondente aponta para cima.

Passo 3 Forma-se o ânion gasoso do não-metal. Este passo libera uma energia igual à afinidade eletrônica do elemento. Se a afinidade eletrônica é negativa, a seta correspondente aponta para baixo, porque a energia é liberada (então ΔH é negativo). Se é positiva, então a seta aponta para cima porque deve dar-se energia (então ΔH é positivo).

Passo 4 Deixe o gás de íons formar o composto sólido. Esse passo é o inverso da formação de íons a partir do sólido, logo sua variação de entalpia é o negativo da entalpia de rede, $-\Delta H_L$. Represente-o com uma seta apontando para baixo, porque o calor de formação do sólido é exotérmico.

Passo 5 Complete o ciclo com uma seta que aponta do composto para os elementos: a variação de entalpia para este passo é o negativo da entalpia de formação do composto.

Passo 6 Finalmente, calcule ΔH_L usando o fato que a soma de todas as variações de entalpia para o ciclo completo é 0.

* N. de T. o L, no símbolo ΔH_L, representa a palavra em inglês *lattice*, que significa rede ou retículo em português.

TABELA 6.5 Entalpias de rede a 25°C, $kJ \cdot mol^{-1}$

Haletos							
LiF	1.046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
$BeCl_2$	3.017	$MgCl_2$	2.524	$CaCl_2$	2.260	$SrCl_2$	2.153
		MgF_2	2.961	$CaBr_2$	1.984		
Óxidos							
MgO	3.850	CaO	3.461	SrO	3.283	BaO	3.114
Sulfetos							
MgS	3.406	CaS	3.119	SrS	2.974	BaS	2.832

$K^+(g) + e^-(g) + Cl(g)$
$-349\ kJ \cdot mol^{-1}$
$+418\ kJ \cdot mol^{-1}$
$K^+(g) + Cl^-(g)$
$K(g) + Cl(g)$
$+122\ kJ \cdot mol^{-1}$
$K(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$
$+89\ kJ \cdot mol^{-1}$
$K(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$
Inicia aqui →
$+437\ kJ \cdot mol^{-1}$
$-\Delta H_L(KCl)$
KCl(s)

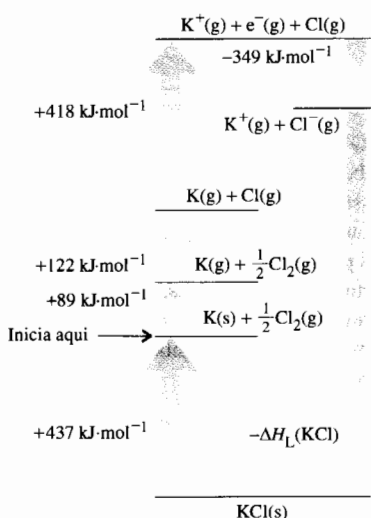



FIGURA 6.31 O ciclo de Born-Haber usado para determinar a entalpia de rede do cloreto de potássio (ver Exemplo 6.13).

Esse procedimento é ilustrado no seguinte exemplo. Entalpias de rede de outros compostos obtidas deste modo estão listados na Tabela 6.5

A força de interação entre íons é determinada pela entalpia de rede, que pode ser calculada usando o ciclo de Born-Haber.

EXEMPLO 6.13 Usando um ciclo de Born-Haber para calcular uma entalpia de rede

Crie e use um ciclo de Born-Haber para calcular a entalpia de rede do cloreto de potássio.

ESTRATÉGIA Seguimos a estratégia estabelecida na Caixa de ferramentas 6.3. As entalpias de formação são dadas no Apêndice 2A. Energias de ionização e afinidades eletrônicas são dadas nas Figuras 1.39 e 1.47, respectivamente; mais dados sobre energia de ionização estão no Apêndice 2D. Todas as entalpias de rede são positivas.

SOLUÇÃO O ciclo de Born-Haber para KCl é mostrado na Figura 6.31. A soma das variações de entalpia para o ciclo completo é 0, e podemos então escrever

$$\{89 + 122 + 418 - 349 - (-437)\}\ kJ \cdot mol^{-1} - \Delta H_L = 0$$

e então

$$\Delta H_L = (89 + 122 + 418 - 349 + 437)\ kJ \cdot mol^{-1} = +717\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Portanto, a entalpia de rede do cloreto de potássio é 717 $kJ \cdot mol^{-1}$.

AUTOTESTE **6.19A** Calcule a entalpia de rede do cloreto de cálcio, $CaCl_2$, usando os dados dos Apêndice 2A e 2D.

[***Resposta***: 2.259 $kJ \cdot mol^{-1}$]

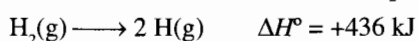
AUTOTESTE **6.19B** Calcule a entalpia de rede do brometo de magnésio, $MgBr_2$.

6.21 As entalpias de ligação

Em uma reação química, as ligações existentes são quebradas e novas são formadas. Devemos ser capazes de estimar as entalpias de reação se conhecemos as variações de entalpia que acompanham a quebra e a formação de ligações. A força de uma ligação química é medida pela **entalpia de ligação,** ΔH_B*, que é a diferença entre a entalpia-padrão molar da molécula. X — Y (por exemplo, CH_3 — OH) e seus fragmentos X e Y (tais como CH_3 e OH):

$$\Delta H_B(X—Y) = \{H_m°(X, g) + H_m°(Y, g)\} - H_m°(XY, g) \quad (31)$$

Por exemplo, a entalpia de ligação de H_2 é

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g) \qquad \Delta H° = +436\ kJ$$

Escrevemos $\Delta H_B(H—H) = 436\ kJ \cdot mol^{-1}$ para nos referirmos a este valor.

◀◀ Energias de dissociação de ligação (Seção 2.16), que são medidas espectroscopicamente, e entalpias de ligação, que são medidas calorimetricamente, são muito similares em valor; e, na conversação informal, os termos são freqüentemente intercambiados.

N. de T. O B, no símbolo ΔH_B, representa a palavra em inglês *bond,* que significa ligação em português.

Entalpias de ligação são sempre positivas porque medem o calor necessário para quebrar uma ligação. Por exemplo, podemos representar graficamente a energia de dois átomos de uma molécula diatômica contra a separação internuclear para ver como a energia da molécula depende da distância entre os dois núcleos. Uma curva típica está ilustrada na Figura 6.32. A energia aumenta rapidamente quando os núcleos se aproximam muito e aumenta quando os átomos se afastam. A quebra de ligações é sempre endotérmica e a formação de ligações é sempre exotérmica. Uma entalpia de ligação alta significa que o poço de energia é profundo e que uma grande quantidade de energia é necessária para quebrar a ligação. A Tabela 6.6 apresenta algumas entalpias de ligação para moléculas diatômicas.

Em uma molécula poliatômica, todos os átomos na molécula exercem uma atração — através de suas eletronegatividades — sobre todos os elétrons da molécula (Fig. 6.33). Como resultado, a força de ligação entre um dado par de átomos varia pouco de um composto a outro. Por exemplo, a entalpia de ligação de uma ligação O — H em HO — H (492 kJ·mol^{-1}) é um pouco diferente daquela mesma ligação em CH_3O — H (437 kJ·mol^{-1}). Entretanto estas variações na entalpia de ligação não são muito grandes, de modo que a **entalpia de ligação média**, que representamos por ΔH_B, serve como guia para obter o valor da força de uma ligação em qualquer molécula que contém a ligação (Tabela 6.7). Os valores tabulados são para amostras gasosas.

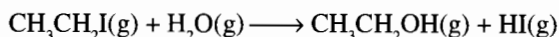
Energias de ligação de moléculas diatômicas são maiores que as energias de ligação em $\frac{3}{2}RT$, ou 3,72 kJ·mol^{-1} a 298 K.

As entalpias de reação podem ser estimadas usando as entalpias de ligação médias para determinar a energia total necessária para quebrar as ligações dos reagentes e formar as ligações dos produtos. A determinação da entalpia de reação usando entalpias de ligação é equivalente a imaginar que todos os reagentes se separam em seus átomos e que estes átomos se combinam para formar os produtos. Na prática, somente ligações que sofrem alterações são estudadas. Para usar os valores das entalpias de ligação, as substâncias devem ser todas gases ou convertidas à fase gasosa.

Uma entalpia de ligação média é a média da variação de entalpia que acompanha a dissociação de um dado tipo de ligação.

EXEMPLO 6.14 Usando entalpias de ligação médias para estimar a entalpia de uma reação

Estime a variação de entalpia da reação entre iodoetano gasoso e vapor de água:

$$CH_3CH_2I(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(g) + HI(g)$$

ESTRATÉGIA Decida quais ligações são quebradas e quais são formadas. Use as entalpias de ligação médias da Tabela 6.7 para calcular a diminuição na entalpia quando as ligações são quebradas nos reagentes e o aumento de entalpia quando novas ligações são formadas para produzir os produtos. Para moléculas diatômicas, use a informação na Tabela 6.6 para a molécula específica. Finalmente, adicione a variação de entalpia necessária para quebrar as ligações dos reagentes (um valor positivo) à variação de entalpia que ocorre quando as ligações do produto se formam (um valor negativo).

SOLUÇÃO Nas moléculas dos reagentes precisamos quebrar a ligação C — I em CH_3CH_2I (valor médio 238 kJ·mol^{-1}) e uma ligação O — H na H_2O (valor médio 463 kJ·mol^{-1}), então a entalpia de reação total para a dissociação é

$$\Delta H° = 238 + 463 \text{ kJ} = +701 \text{ kJ}$$

Para gerar as moléculas dos produtos, devem ser formadas uma ligação C — O e uma H — I. Para quebrar 1 mol de ligações de C — O (valor médio 360 kJ·mol^{-1}) e 1 mol de ligações de H — I (299 kJ·mol^{-1}) teremos

$$\Delta H° = 360 + 299 \text{ kJ} = +659 \text{ kJ}$$

A variação de entalpia quando as ligações dos produtos são *formadas* é portanto −659 kJ. A variação de entalpia global é a soma destas duas variações:

$$\Delta H° = 701 + (-659) \text{ kJ} = +42 \text{ kJ}$$

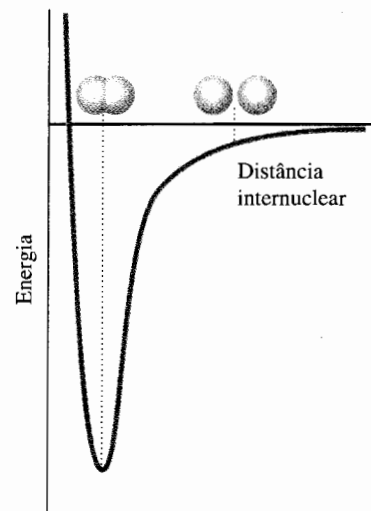



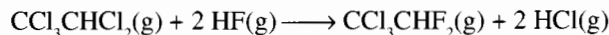
FIGURA 6.32 A variação da energia de dois átomos em função da variação do comprimento da ligação. A profundidade do poço determina a entalpia de ligação. Esta curva parece a da Fig. 6.19, mas o poço é muito mas profundo e estreito.

TABELA 6.6 Entalpias de ligação de moléculas diatômicas, kJ·mol⁻¹

Molécula	ΔH_B
H_2	436
N_2	944
O_2	496
CO	1.074
F_2	158
Cl_2	242
Br_2	193
I_2	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

Portanto, a reação é endotérmica, principalmente porque uma energia relativamente grande é necessária para quebrar uma ligação O — H em uma molécula de água.

AUTOTESTE 6.20A Estime a entalpia-padrão da reação

$$CCl_3CHCl_2(g) + 2\ HF(g) \longrightarrow CCl_3CHF_2(g) + 2\ HCl(g)$$

[***Resposta***: -24 kJ·mol⁻¹]

AUTOTESTE 6.20B Estime a entalpia-padrão da reação na qual CH_4 gasoso reage com F_2 gasoso para formar CH_2F_2 e HF.

6.22 A variação da entalpia de reação com a temperatura

Suponha que conheçamos a entalpia de reação a uma temperatura mas necessitamos conhecê-la em outra temperatura. O que podemos fazer? Por exemplo, a temperatura do sangue humano é cerca de 37°C, mas os dados no Apêndice 2A são para 25°C. Um aumento de temperatura de 12°C faz muita diferença para a entalpia de reação que acompanha um processo metabólico? O que aconteceria se fôssemos engenheiros químicos e necessitássemos a entalpia de reação para síntese de amônia a 500°C mas temos somente os dados deste texto? Um aumento de mais de 400°C faz muita diferença? Para obter informação *segura* sobre estas questões, deveríamos realmente fazer medidas à temperatura de interesse. Entretanto, é possível fazer estimativas razoáveis sem ter que fazer mais experimentos.

As entalpias dos reagente e produtos aumentam com a temperatura. Se a entalpia total dos reagentes aumenta mais que a dos produtos, então a entalpia de reação decresceria à medida que a temperatura aumentasse (Fig. 6.34). Por outro lado, se a entalpia dos produtos aumentasse mais com a temperatura que a dos reagentes, então a entalpia de reação aumentaria. O aumento na entalpia de uma substância quando a temperatura cresce depende de sua capacidade calorífica à pressão constante (Eq. 20), então deveríamos ser capazes de predizer a variação na entalpia de reação usando as capacidades caloríficas de todos os reagentes e produtos.

Como fazemos isso?

Segue da Eq. 20 que, se elevamos a temperatura de uma substância de T_1 a T_2, a entalpia da substância aumenta de H_1 a H_2, onde

$$H_2 - H_1 = C_P\,(T_2 - T_1)$$

Portanto a entalpia de qualquer reagente ou produto à temperatura final está relacionada com a entalpia à temperatura inicial por

$$H_2 = H_1 + C_P\,(T_2 - T_1)$$

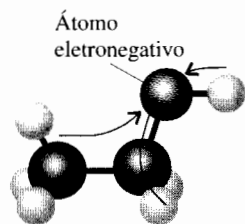



FIGURA 6.33 Uma átomo eletronegativo pode atrair elétrons mesmo de regiões mais distantes da molécula. Portanto, pode influenciar as forças das ligações mesmo entre átomos aos quais não esteja diretamente ligado.

TABELA 6.7 Entalpias de ligação médias, kJ·mol⁻¹

Ligação	Entalpia de ligação média	Ligação	Entalpia de ligação média
C — H	412	C — I	238
C — C	348	N — H	388
C = C	612	N — N	163
C ⋯ C*	518	N = N	409
C ≡ C	837	N — O	210
C — O	360	N = O	630
C = O	743	N — F	195
C — N	305	N — Cl	381
C — F	484	O — H	463
C — Cl	338	O — O	157
C — Br	276		

* No benzeno.

Essa expressão aplica-se a todas as substâncias envolvidas na reação, então

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,2}° &= H_{m,2}°(\text{produtos}) - H_{m,2}°(\text{reagentes})\\ &= \{H_{m,1}°(\text{produtos}) + C_{P,m}(\text{produtos})(T_2 - T_1)\}\\ &\quad - \{H_{m,1}°(\text{reagentes}) + C_{P,m}(\text{reagentes})(T_2 - T_1)\}\\ &= H_{m,1}°(\text{produtos}) - H_{m,1}°(\text{reagentes})\\ &\quad + \{C_{P,m}(\text{produtos}) - C_{P,m}(\text{reagentes})\}(T_2 - T_1)\}\\ &= \Delta H_{r,1}° + \Delta C_P(T_2 - T_1) \qquad (32)\end{aligned}$$

Essa relação é chamada de **lei de Kirchhoff**. Para usá-la, precisamos conhecer ΔC_P, a diferença entre as capacidades caloríficas molares a pressão constante dos produtos e reagentes:

$$\Delta C_P = \sum nC_{P,m}(\text{produtos}) - \sum nC_{P,m}(\text{reagentes})\} \qquad (33)$$

A variação de temperatura da entalpia-padrão de reação é dada pela lei de Kirchhoff, Eq. 32, em função da diferença das capacidades caloríficas molares à pressão constante entre os produtos e os reagentes.

FIGURA 6.34 Se a capacidade calorífica dos reagentes é maior que a dos produtos, a entalpia dos reagentes crescerá mais abruptamente com o aumento de temperatura. Se a reação é exotérmica, como aqui, a entalpia de reação diminuirá no sentido de tornar-se mais negativa. Se a reação é endotérmica, a entalpia de reação se tornará menos positiva e pode mesmo tornar-se negativa.

EXEMPLO 6.15 Predizendo a entalpia de reação a uma temperatura diferente

Na síntese de amônia através da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$, que é crucial para as economias e bem-estar de todas as nações, a entalpia-padrão da reação é –92,22 kJ·mol^{-1} a 298 K. Entretanto, a síntese industrial ocorre a 450°C. Qual é a entalpia-padrão da reação nessa temperatura?

ESTRATÉGIA Para usar a lei de Kirchhoff, precisamos conhecer as capacidade caloríficas dos reagentes e produtos: isto pode ser encontrado no Apêndice 2A. Combinamo-os da mesma forma que as entalpias de formação podem ser combinadas para calcular a entalpia da reação e então substituímos na Eq. 32. Observe que as temperaturas devem ser expressas em kelvins.

SOLUÇÃO A diferença em capacidades caloríficas molares que precisamos calcular é

$$\begin{aligned}\Delta C_P &= 2C_{P,m}(NH_3,g) - \{C_{P,m}(N_2,g) + 3C_{P,m}(H_2,g)\}\\ &= 2(35{,}06\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) - \{(29{,}12\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) + 3(28{,}82\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1})\}\\ &= -45{,}46\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}\end{aligned}$$

A variação de temperatura é

$$T_2 - T_1 = (450 + 273\ K) - 298\ K = +425\ K$$

Portanto, da Eq. 32,

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,2}° &= -92{,}22\ kJ{\cdot}mol^{-1} + \{(-45{,}46\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (425\ K)\}\\ &= -92{,}22\ kJ{\cdot}mol^{-1} - 19{,}32\ kJ{\cdot}mol^{-1} = -111{,}54\ kJ{\cdot}mol^{-1}\end{aligned}$$

Observe que essa reação é mais exotérmica à temperatura mais alta que mais baixa.

AUTOTESTE **6.21A** A entalpia da reação de $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Al_2O_3(s)$ é –3.351 kJ·mol^{-1} a 298 K . Estime seu valor a 1.000°C.

[***Resposta***: –3.378 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE **6.21B** A entalpia-padrão de formação do nitrato de amônio é –365,56 kJ·mol^{-1} a 298,15 K. Estime seu valor a 250°C.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Calcular a energia interna devida ao calor e trabalho, Autotestes 6.2 e 6.3.

2 Calcular o trabalho, o calor e a energia interna em um gás devido à expansão, Exemplos 6.1 e 6.2.

3 Calcular as variações de entalpia de dados calorimétricos e escrever uma equação termoquímica, Exemplos 6.3, 6.5 e 6.7.

4 Medir a capacidade calorífica específica de uma substância usando um calorímetro, Exemplo 6.4.

5 Calcular a variação de energia quando um gás ideal é aquecido, Exemplo 6.6.

6 Determinar a entalpia de vaporização, Autoteste 6.11.

7 Interpretar a curva de aquecimento de uma substância, Seção 6.13.

8 Determinar a variação de entalpia de uma reação, dada a variação da energia interna, e vice-versa, Autoteste 6.9 e Exemplo 6.8.

9 Calcular a entalpia de reação total a partir de entalpias de reações em uma seqüência de reações usando a lei de Hess, Caixa de ferramentas 6.1 e Exemplo 6.9.

10 Calcular a liberação de calor de um combustível, Exemplo 6.10.

11 Usar as entalpias-padrão de formação para calcular a entalpia-padrão de uma reação, e vice-versa, Caixa de ferramentas 6.2 e Exemplos 6.11 e 6.12.

12 Calcular a entalpia de rede usando o ciclo de Born-Haber, Caixa de ferramentas 6.3 e Exemplo 6.13.

13 Usar as entalpias médias de ligação para estimar a entalpia de uma reação, Exemplo 6.14.

14 Predizer a entalpia de uma reação a uma temperatura diferente daquela dos dados tabelados, Exemplo 6.15.

EXERCÍCIOS

A energia e o trabalho

6.1 Identifique os seguintes sistemas como abertos, fechados ou isolados: (a) café em uma garrafa térmica de ótima qualidade; (b) líquido refrigerante na serpentina da geladeira; (c) uma bomba calorimétrica na qual benzeno é queimado.

6.2 Identifique os seguintes sistemas como abertos, fechados ou isolados: (a) gasolina queimando em um motor de automóvel; (b) mercúrio em um termômetro; (c) uma planta viva.

6.3 Uma amostra de gás é aquecida em um cilindro, usando 375 kJ de calor. Ao mesmo tempo, um pistão comprime o gás, usando 645 kJ de trabalho. Qual é a variação de energia interna do gás durante este processo?

6.4 Uma amostra de gás em um conjunto com pistão se expande, realizando 235 kJ de trabalho sobre suas vizinhanças ao mesmo tempo que 695 kJ de calor são adicionados ao gás. (a) Qual é a variação de energia interna do gás durante este processo? (b) A pressão do gás será maior ou menor quando o processo tiver sido completado?

6.5 (a) Calcule o trabalho para um sistema que absorve 150 kJ de calor durante um processo para o qual o aumento na energia interna é 120 kJ. (b) O trabalho foi realizado sobre ou pelo sistema durante este processo?

6.6 (a) Calcule o trabalho para um sistema que libera 346 kJ em um processo para o qual a diminuição da energia interna é 125 kJ. (b) O trabalho foi realizado sobre ou pelo sistema durante este processo?

6.7 Um gás em um cilindro foi colocado em um aquecedor e ganhou 7.000 kJ de calor. Se o cilindro aumentou em volume de 700 mL para 1.450 mL contra uma pressão atmosférica de 750 Torr durante este processo, qual é a variação de energia interna do gás neste cilindro?

6.8 Um aquecedor elétrico de 100 W ($1\ W = 1\ J{\cdot}s^{-1}$) opera por 20 min para aquecer um gás em um cilindro. Ao mesmo tempo, o gás se expande de 2,00 L até 52,00 L contra uma pressão atmosférica constante de 0,975 atm. Qual é a variação de energia interna do gás?

6.9 Em um cilindro de combustão, a variação de energia interna total produzida pela queima de um combustível é –2.573 kJ. O sistema de resfriamento que circunda o cilindro absorve 947 kJ como calor. Quanto trabalho pode ser realizado pelo combustível no cilindro durante este processo?

6.10 A variação na energia interna para a combustão de 1,000 mol de CH_4(g) em um cilindro de acordo com a reação $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$ é – 892,4 kJ. Se um pistão conectado ao cilindro realiza 492 kJ de trabalho de expansão devido à combustão, quanto calor é perdido pelo sistema (mistura reacional) durante este processo?

6.11 Para uma certa reação à pressão constante, $\Delta H = -15$ kJ e 22 kJ de trabalho de expansão é realizado sobre o sistema. Qual é o valor de ΔU para este processo?

6.12 Para uma certa reação à pressão constante, $\Delta U = -95$ kJ e 56 kJ de trabalho de expansão são feitos pelo sistema. Qual é o valor de ΔH para este processo?

6.13 Calcule o trabalho para cada um dos seguintes processos, começando com uma amostra de gás em um conjunto com pistão com $T = 305$ K, $P = 1{,}79$ atm e $V = 4{,}29$ L: (a) expansão irreversível contra uma pressão externa constante de 1,00 atm até um volume final de 6,52 L; (b) expansão reversível isotérmica até o volume final de 6,52 L.

6.14 Calcule o trabalho para cada um dos seguintes processos. Uma amostra de gás em um cilindro com um pistão com um volume inicial de 3,42 L a 298 K e pressão de 2,57 atm se expande até um volume final de 7,39 L por dois caminhos diferentes. O caminho A é isotérmico, expansão reversível. O caminho B envolve 2 passos. No primeiro, o gás é resfriado a volume constante até 1,19 atm. No segundo passo, o gás é aquecido e permite-se que expanda contra uma pressão externa constante de 1,19 atm até o volume final de 7,39 L.

6.15 (a) Próximo da temperatura ambiente, a capacidade calorífica específica do etanol é 2,42 $J{\cdot}(°C)^{-1}{\cdot}g^{-1}$. Calcule o calor que precisa ser removido para reduzir a temperatura de 150,0 g de C_2H_5OH de 50°C a 16,6°C. (b) Que massa de cobre pode ser aquecida de 15°C a 205°C quando 425 kJ de energia estão disponíveis?

6.16 (a) Próximo da temperatura ambiente, a capacidade calorífica específica do benzeno é 1,05 $J{\cdot}(°C)^{-1}{\cdot}g^{-1}$. Calcule o calor necessário para aumentar a temperatura de 50,0 g de benzeno de 25,3°C a 37,2°C. (b) Um bloco de alumínio de 1,0 kg é aquecido com 490 kJ de calor. Qual é a variação de temperatura do alumínio? A capacidade calorífica específica do alumínio é 0,90 $J{\cdot}(°C)^{-1}{\cdot}g^{-1}$.

6.17 (a) Calcule o calor que deve ser fornecido a uma chaleira de cobre de massa 500,0 g contendo 450,0 g de água para aumentar sua temperatura de 25°C até o ponto de ebulição da água, 100°C. (b) Qual é a porcentagem de calor usada para aumentar a temperatura da água?

6.18 A capacidade calorífica específica do aço inoxidável é 0,51 $J{\cdot}(°C)^{-1}{\cdot}g^{-1}$. (a) Calcule o calor que deve ser fornecido a um recipiente de 500 g de aço inox contendo 450,0 g de água para elevar sua temperatura de 25,0°C até o ponto de ebulição da água, 100,0°C. (b) Qual é a porcentagem de calor usada para aumentar a temperatura da água? (c) Compare estas respostas com as do Exercício 6.17.

6.19 Uma peça de cobre de massa 20,0 g a 100,0°C é colocada em um recipiente isolado de capacidade calorífica desprezível, mas contendo 50,7 g de água a 22,0°C. Calcule a temperatura final da água. Assuma que toda a energia perdida pelo cobre é ganha pela água. A capacidade calorífica específica do cobre é 0,38 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$.

6.20 Uma peça de metal de massa 20,0 g a 100,0°C é colocada em um calorímetro contendo 50,7 g de água a 22,0°C. A temperatura final da mistura é 25,7°C. Qual é a capacidade calorífica específica do metal? Assuma que toda energia perdida pelo metal é ganha pela água.

6.21 Um calorímetro foi calibrado com um aquecedor elétrico, que foi usado para fornecer 22,5 kJ de energia ao calorímetro; o calor aumentou a temperatura do calorímetro e de sua água do reservatório de 22,45°C para 23,97°C. Qual é a capacidade calorífica do calorímetro?

6.22 A entalpia de combustão do ácido benzóico, C_6H_5COOH, que é freqüentemente usado para calibrar calorímetros, é –3.227 $kJ\cdot mol^{-1}$. Quando 1,236 g de ácido benzóico foi queimado em um calorímetro, a temperatura aumentou 2,345°C. Qual a capacidade calorífica do calorímetro?

6.23 Calcule a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 0,325 mol de um gás monoatômico ideal de –25°C a +50°C (a) a volume constante e (b) à pressão constante. (c) Por que é necessário mais calor para aumentar a temperatura à pressão constante que a volume constante?

6.24 Foi determinada a capacidade calorífica de um calorímetro como 6,27 $kJ\cdot(°C)^{-1}$. A combustão de 1,84 g de magnésio levou a temperatura de 21,30°C a 28,56°C. Calcule a variação de entalpia da reação $2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s)$.

6.25 Qual gás você espera que tenha maior capacidade calorífica molar, NO ou NO_2? Por quê?

6.26 Explique por que as capacidades caloríficas de CH_4 e C_2H_6 diferem dos valores esperados para um gás monoatômico ideal e entre um de outro. Os valores à pressão constante são 35,309 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ para CH_4 e 52,63 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ para C_2H_6.

6.27 Calcule o calor liberado por 1,078 g de Kr(g) a 0,0572 atm à medida que esfria de 97,6°C para 25,0°C, (a) à pressão constante e (b) a volume constante. Assuma que o criptônio comporta-se como um gás ideal.

6.28 Calcule o calor que se necessita adicionar a 10,35 g de Ne(g) a 0,150 atm para elevar sua temperatura de 25,0°C a 50,0°C (a) à pressão constante e (b) a volume constante. Assuma que o neônio comporta-se como um gás ideal.

As entalpias de mudanças de fases

6.29 (a) Em seu ponto de ebulição, a vaporização de 0,235 mol de $CH_4(l)$ requer 1,93 kJ de calor. Qual é a entalpia de vaporização do metano? (b) Um aquecedor elétrico foi imerso em um frasco de etanol em ebulição, C_2H_5OH, e 22,45 g de etanol foram vaporizados quando 21,2 kJ de energia foram fornecidos. Qual é a entalpia de vaporização do etanol?

6.30 (a) Quando 25,23 g de metanol, CH_3OH, congelaram, 4,01 kJ de calor foram liberados. Qual é a entalpia de fusão do metanol? (b) Uma amostra de benzeno foi vaporizada à pressão reduzida a 25°C. Quando se forneceu 37,5 kJ de calor, houve a vaporização de 95 g de benzeno líquido. Qual é a entalpia de vaporização do benzeno a 25°C?

6.31 Use a informação da Tabela 6.2 para calcular a variação de entalpia para (a) a vaporização de 100,0 g de água a 373,2 K; (b) a fusão de 612 g de amônia sólida em seu ponto de congelamento (195,4 K).

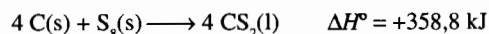
6.32 Use a informação da Tabela 6.2 para calcular a variação de entalpia que ocorre quando (a) 207 g de metanol condensa em seu ponto de ebulição (337,8 K); (b) 17,7 g de acetona, CH_3COCH_3, congela em seu ponto de congelamento (175,2 K).

6.33 Quanto calor é necessário para converter 50,0 g de gelo a 0°C a água a 25°C (ver Tabelas 6.1 e 6.2)?

6.34 Se começamos com 155 g de água a 30°C, quanto calor é necessário adicionar para converter todo líquido a vapor a 100°C (ver Tabelas 6.1 e 6.2)?

As entalpias de reação

6.35 Dissulfeto de carbono pode ser preparado a partir de coque (uma forma impura de carbono) e do enxofre elementar:

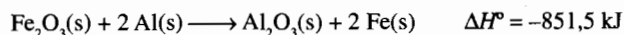
$$4\ C(s) + S_8(s) \longrightarrow 4\ CS_2(l) \qquad \Delta H° = +358{,}8\ kJ$$

(a) Quanto calor é absorvido na reação de 0,20 mol de S_8? (b) Calcule o calor absorvido na reação de 20,0 g de carbono com excesso de enxofre. (c) Se o calor absorvido na reação foi de 217 kJ, quanto CS_2 foi produzido?

6.36 A oxidação do nitrogênio no exaustor de calor de motores de jatos e automóveis ocorre pela reação $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$, $\Delta H° = +180{,}6$ kJ. (a) Quanto calor é absorvido na formação de 0,70 mol de NO? (b) Quanto calor é absorvido na oxidação de 17,4 L de nitrogênio a 1,00 atm e 273 K? (c) Quando a oxidação de N_2 a NO foi completada na bomba calorimétrica, o calor absorvido foi medido como sendo 790 J. Que massa de nitrogênio gasoso foi oxidada?

6.37 A combustão de octano é expressa pela equação termoquímica $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$, $\Delta H° = -10.942$ kJ. (a) Calcule a massa de octano que precisa ser queimada para produzir 12 MJ de calor. (b) Quanto calor será gerado na combustão de 1,0 gal de gasolina (assumindo ser exclusivamente octano)? A densidade do octano é 0,70 $g\cdot mL^{-1}$.

6.38 Suponhamos que um carvão de densidade 1,5 $g\cdot cm^{-3}$ é carbono (o cálculo é de fato muito mais complicado, mas é uma primeira aproximação razoável). A combustão do carbono é descrita pela equação $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$, $\Delta H° = -394$ kJ. (a) Calcule o calor produzido quando um pedaço de carvão de tamanho 7,0 cm × 6,0 cm × 5,0 cm é queimado. (b) Estime a massa de água que pode ser aquecida de 15°C a 100°C com este pedaço de carvão.

6.39 Quanto calor pode ser produzido a partir de uma mistura reacional de 50,0 g de óxido de ferro(III) e 25,0 g de alumínio na reação termita:

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s) \qquad \Delta H° = -851{,}5\ kJ$$

6.40 Calcule o calor gerado por uma mistura reacional de 13,4 L de dióxido de enxofre a 1,00 atm e 273 K e 15,0 g de oxigênio na reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$, $\Delta H° = -198$ kJ.

6.41 Use a informação nas Tabelas 6.2, 6.6 e 6.7 para estimar a entalpia de formação dos seguintes compostos no estado *líquido*. A entalpia-padrão de sublimação do carbono é +717 $kJ\cdot mol^{-1}$: (a) H_2O; (b) metanol; CH_3OH; (c) benzeno, C_6H_6 (sem ressonância); (d) benzeno, C_6H_6 (com ressonância).

6.42 Use a informação das Tabelas 6.2, 6.6 e 6.7 para estimar a entalpia de formação dos seguintes compostos no estado *líquido*. A

entalpia-padrão de sublimação do carbono é +717 kJ·mol^{-1}: (a) NH_3; (b) etanol, CH_3CH_2OH; (c) acetona, CH_3COCH_3.

A lei de Hess

6.43 As entalpias-padrão de combustão do grafite e diamante são −393,51 e −395,41 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Calcule a variação na entalpia molar para a transição grafite → diamante.

6.44 O elemento enxofre aparece em várias formas, com o enxofre rômbico sendo a mais estável sob condições normais e o enxofre monoclínico ligeiramente menos estável. As entalpias-padrão de combustão das duas formas a dióxido de enxofre são −296,83 e −297,16 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Calcule a variação na entalpia molar para a transição rômbico → monoclínico.

6.45 Dois estágios sucessivos na manufatura industrial do ácido sulfúrico são a combustão do enxofre e a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre. A partir das entalpias-padrão de reação

$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$ $\Delta H° = -296,83$ kJ

$2\ S(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$ $\Delta H° = -791,44$ kJ

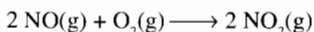
Calcule a entalpia de reação para a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$.

6.46 Na manufatura de ácido nítrico pela oxidação da amônia, o primeiro produto é óxido nítrico, que é oxidado a dióxido de nitrogênio. A partir das entalpias-padrão de reação

$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$ $\Delta H° = +180,5$ kJ

$N_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta H° = +66,4$ kJ

Calcule a entalpia-padrão de reação para a oxidação do óxido nítrico a dióxido de nitrogênio:

$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$

6.47 Calcule a entalpia da reação $P_4(s) + 10\ Cl_2(g) \longrightarrow 4\ PCl_5(s)$ a partir das reações

$P_4(s) + 6\ Cl_2(g) \longrightarrow 4\ PCl_3(l)$ $\Delta H° = -1278,8$ kJ

$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$ $\Delta H° = -124$ kJ

6.48 Calcule a entalpia da reação para a redução da hidrazina a amônia, $N_2H_4(l) + H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$, a partir dos seguintes dados:

$N_2(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow N_2H_4(l)$ $\Delta H° = +50,63$ kJ

$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(l)$ $\Delta H° = -92,22$ kJ

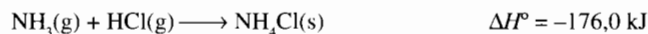
6.49 Determine a entalpia da reação para a hidrogenação do etino a etano, $C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow C_2H_6\ (g)$, a partir dos seguintes dados: entalpia de combustão do etino, −1.300 kJ·mol^{-1}; entalpia de combustão do etano, −1.560 kJ·mol^{-1}; entalpia de combustão do hidrogênio, −286 kJ·mol^{-1}.

6.50 Determine a entalpia para a combustão parcial do metano a monóxido de carbono, $2\ CH_4(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) + 4\ H_2O(l)$, a partir da entalpia de combustão do metano (−890 kJ·mol^{-1}) e a entalpia de combustão do monóxido de carbono (−283,0 kJ·mol^{-1}).

6.51 Calcule a entalpia de reação para a síntese do gás cloreto de hidrogênio a partir dos elementos $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$ a partir das seguintes informações:

$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ $\Delta H° = -176,0$ kJ

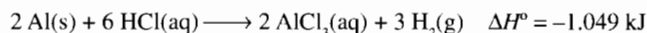
$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$ $\Delta H° = -92,22$ kJ

$N_2(g) + 4\ H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NH_4Cl(s)$ $\Delta H° = -628,86$ kJ

6.52 Calcule a entalpia de reação para a formação do cloreto de alumínio anidro, $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s)$, a partir dos seguintes dados:

$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$ $\Delta H° = -1.049$ kJ

$HCl(g) \longrightarrow HCl(aq)$ $\Delta H° = -74,8$ kJ

$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$ $\Delta H° = -185$ kJ

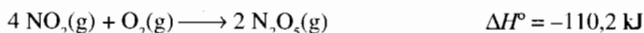
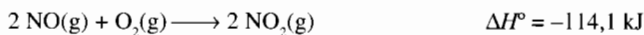
$AlCl_3(s) \longrightarrow AlCl_3(aq)$ $\Delta H° = -323$ kJ

As entalpias-padrão de formação

6.53 Escreva as equações termoquímicas que fornecem os valores das entalpias-padrão de formação para (a) $KClO_3(s)$, cloreto de potássio; (b) $H_2NCH_2COOH(s)$, glicina(s); (c) $Al_2O_3(s)$, alumina.

6.54 Escreva as equações termoquímicas que fornecem os valores das entalpias-padrão de formação para (a) $CH_3COOH(l)$; (b) $SO_3(g)$; (c) $CO_2(g)$.

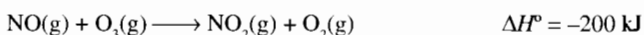
6.55 Calcule a entalpia-padrão de formação do pentóxido de dinitrogênio a partir dos dados:

$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta H° = -114,1$ kJ

$4\ NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2O_5(g)$ $\Delta H° = -110,2$ kJ

e a entalpia-padrão de formação do óxido nítrico, NO (ver Apêndice 2A).

6.56 Uma reação importante que ocorre na atmosfera é $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + O(g)$, que é ocasionada pela luz do sol. Quanta energia deve ser fornecida pelo sol para provocá-la? Calcule a entalpia-padrão da reação a partir dos dados:

$O_2(g) \longrightarrow 2\ O(g)$ $\Delta H° = +498,4$ kJ

$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ $\Delta H° = -200$ kJ

e informações adicionais do Apêndice 2A.

6.57 Calcule a entalpia-padrão de formação do $PCl_5(s)$ a partir da entalpia de formação do $PCl_3(l)$ (ver Apêndice 2A) e $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$, $\Delta H° = -124$ kJ.

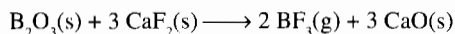
6.58 Quando 1,92 g de magnésio reagem com nitrogênio para formar nitrito de magnésio, a variação de entalpia é −12,2 kJ. Calcule a entalpia-padrão de formação do Mg_3N_2.

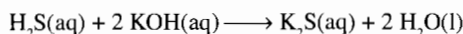
6.59 Use a informação do Apêndice 2A para determinar as entalpias-padrão de reação de (a) a oxidação de 10,0 g de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre; (b) a redução de 1,00 mol de CuO(s) com hidrogênio para dar cobre metálico e água líquida.

6.60 Use as entalpias de formação do Apêndice 2A para calcular a entalpia-padrão das seguintes reações:
(a) a substituição de deutério pelo hidrogênio comum na água pesada: $H_2(g) + D_2O(l) \longrightarrow H_2O(l) + D_2(g)$

(b) a remoção de enxofre do sulfeto de hidrogênio e do dióxido de enxofre no gás natural: $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$
(c) a oxidação da amônia: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$

6.61 Usando as entalpias-padrão de formação do Apêndice 2A, calcule a entalpia-padrão de reação para cada um dos seguintes processos:
(a) o estágio final na produção de ácido nítrico, quando o dióxido de nitrogênio é dissolvido e reage com a água: $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$
(b) a formação do trifluoreto de boro, que é largamente usado na indústria química:

$$B_2O_3(s) + 3\ CaF_2(s) \longrightarrow 2\ BF_3(g) + 3\ CaO(s)$$

(c) a formação de sulfeto pela ação do sulfeto de hidrogênio em uma solução aquosa de uma base:

$$H_2S(aq) + 2\ KOH(aq) \longrightarrow K_2S(aq) + 2\ H_2O(l)$$

O ciclo de Born-Haber

6.62 Calcule a entalpia de rede de fluoreto de prata a partir dos dados da Fig. 1.47 usando a seguinte informação:

Entalpia de formação do Ag(g)	+284 kJ·mol^{-1}
Primeira energia de ionização do Ag(g)	+731 kJ·mol^{-1}
Entalpia de formação do F(g)	+79 kJ·mol^{-1}
Entalpia de formação do AgF(s)	−205 kJ·mol^{-1}

6.63 Calcule a entalpia de rede do sulfato de cálcio a partir dos dados no Apêndice 2D e Fig. 1.47 usando a seguinte informação:

Entalpia de formação do Ca(g)	+178 kJ·mol^{-1}
Entalpia de formação do S(g)	+279 kJ·mol^{-1}
Entalpia de formação do CaS(s)	−482 kJ·mol^{-1}

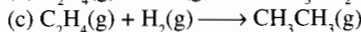
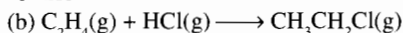
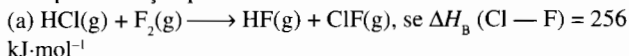
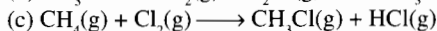
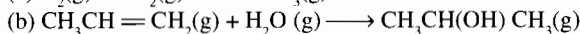
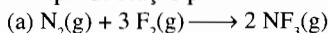
6.64 Complete a tabela do final da página (todos os valores são dados em quilojoules por mol).

6.65 Use a Fig. 1.47, Apêndice 2A, Apêndice 2D e os seguintes dados para calcular a entalpia da rede de (a) Na_2O; (b) $AlCl_3$. $\Delta H_f°$ (Na_2O) = −409 kJ·mol^{-1}; $\Delta H_f°$ (O,g) = +249 kJ·mol^{-1}; $\Delta H_f°$ (Al, g) = +326 kJ·mol^{-1}.

6.66 Assumindo-se que a entalpia de rede de $NaCl_2$ poderia ser a mesma que a de $MgCl_2$, use argumentos de entalpia baseados no Apêndice 2A, Apêndice 2D e Fig. 1.41 para explicar por que $NaCl_2$ é um composto improvável.

6.67 Assumindo-se que a entalpia de rede de MgCl poderia ser a mesma que a de KCl, use argumentos de entalpia baseados no Apêndice 2A, Apêndice 2D e Exemplo 6.13 para explicar por que MgCl é um composto improvável.

As entalpias de ligação

6.68 Use as entalpias de ligação das Tabelas 6.6 e 6.7 para estimar a entalpia de reação para
(a) $HCl(g) + F_2(g) \longrightarrow HF(g) + ClF(g)$, se ΔH_B (Cl — F) = 256 kJ·mol^{-1}
(b) $C_2H_4(g) + HCl(g) \longrightarrow CH_3CH_2Cl(g)$
(c) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3CH_3(g)$

6.69 Use as entalpias de ligação das Tabelas 6.6 e 6.7 para estimar a entalpia de reação para
(a) $N_2(g) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ NF_3(g)$
(b) $CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2O\ (g) \longrightarrow CH_3CH(OH)\ CH_3(g)$
(c) $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

6.70 A entalpia de ligação no NO é 632 kJ·mol^{-1} e de cada ligação N — O em NO_2 é 469 kJ·mol^{-1}. Usando as estruturas de Lewis e as entalpias de ligação médias dadas na Tabela 6.7, explique (a) a diferença nas entalpias de ligação entre as duas moléculas; (b) o fato que as entalpias de ligação das duas ligações no NO_2 são as mesmas.

6.71 Benzeno é mais estável e menos reativo do que seria predito pelas suas estruturas de Kekulé. Use as entalpias de ligação médias da Tabela 6.7 para calcular o abaixamento de energia por mol que ocorre quando se considera a ressonância entre as estruturas de Kekulé do benzeno.

6.72 Desenhe as estruturas de Lewis para uma molécula hipotética N_6 consistindo de um anel de seis membros de átomos de nitrogênio. Usando as entalpias de ligação, calcule a entalpia de reação para a decomposição do N_6 a $N_2(g)$. Você espera que N_6 seja uma molécula estável?

A variação da entalpia de reação com a temperatura

6.73 (a) A partir dos dados do Apêndice 2A, calcule a entalpia de vaporização do benzeno (C_6H_6) a 298,2 K. A entalpia-padrão de formação do benzeno gasoso é 82,93 kJ·mol^{-1}. (b) Dado que a capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ do benzeno líquido é 136,1 J·K^{-1}· mol^{-1} e que a do benzeno gasoso é 81,67 J·K^{-1}·mol^{-1}, calcule a entalpia de vaporização do benzeno em seu ponto de ebulição (353,2 K). (c) Compare o valor obtido em (b) com aquele encontrado na Tabela 6.2. Qual é a fonte da diferença entre estes valores?

6.74 (a) Dos dados no Apêndice 2A, calcule o calor necessário para vaporizar 1,00 mol de $CH_3OH(l)$ a 298,2 K. (b) Dado que a capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ do metanol líquido é 81,6 J·K^{-1}·mol^{-1} e que a do metanol gasoso é 43,89 J·K^{-1}·mol^{-1}, calcule a entalpia de vaporização do metanol em seu ponto de ebulição (64,7°C).
(c) Compare o valor obtido em (b) com aquele encontrado na Tabela 6.2. Qual é a fonte da diferença entre estes valores?

Composto MX	$\Delta H_f°$ M(g)	Energia de ionização M	$\Delta H_f°$ X(g)	Afinidade eletrônica X	ΔH_L MX	$\Delta H_f°$ MX(s)
(a) NaCl	108	494	122	+349	787	?
(b) KBr	89	418	97	+325	?	−394
(c) RbF	?	402	79	+328	774	−558

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

6.75 A energia interna de um sistema aumentou 400 J quando absorveu 600 J de calor. (a) Foi realizado trabalho sobre ou pelo sistema? (b) Quanto trabalho foi realizado?

6.76 (a) Descreva três maneiras pelas quais você poderia aumentar a energia interna de um sistema aberto. (b) Qual desses métodos poderia ser usado para aumentar a energia interna de um sistema fechado? (c) Qual, se houver, desses métodos você poderia usar para aumentar a energia interna de um sistema isolado?

6.77 Quanto calor é necessário para converter um bloco de gelo de 27,96 g a –30,27°C a vapor a 150,35°C?

6.78 (a) Distinguir entre ΔU e ΔH para uma reação. (b) Em que circunstâncias ΔU e ΔH são iguais?

6.79 Se um homem de 70 kg queimasse 2.000 kJ de energia enquanto caminha com passo moderado por 1 h, que quantidade de massa de gordura seria perdida, sendo que a energia-padrão de combustão típica da gordura é cerca de 38 $kJ \cdot g^{-1}$? Quantas horas de caminhada seriam necessárias se ele desejasse perder 0,50 kg de gordura?

6.80 Uma banheira comum pode conter cerca de 100 galões de água. (a) Calcule a massa de gás natural que seria necessário queimar para elevar a temperatura da água de 70°F a 100°F para uma banheira deste tamanho. Assuma que o gás natural é metano puro, CH_4. (b) Que volume de gás a 25°C e 1atm de pressão realiza isto? Ver Tabela 6.3.

6.81 A luz solar forte bombardeia a Terra com cerca de 1 $kJ \cdot m^{-2}$ em 1s. Calcule a massa máxima de etanol puro que poderia ser vaporizada em 10 min de um recipiente deixado sob luz solar forte, assumindo que todo o calor é usado para vaporização, não para aumentar a temperatura.

6.82 Quando 25 g de um metal à temperatura de 90°C são adicionados a 50,0 g de água a 25°C, a temperatura da água sobe a 29,8°C. A capacidade calorífica específica da água é 4,184 $J \cdot (°C)^{-1} \cdot g^{-1}$. Qual é a capacidade calorífica específica do metal?

6.83 Coloca-se um cubo de gelo de 50 g a 0°C em um copo contendo 400 g de água a 45°C. Qual é a temperatura final do sistema uma vez que o gelo tenha derretido? Assuma que nenhum calor é perdido para as vizinhanças.

6.84 A seguinte reação pode ser usada para a produção de manganês:

$$3\,MnO_2(s) + 4\,Al(s) \longrightarrow 2\,Al_2O_3(s) + 2\,Mn(s)$$

(a) Use a informação do Apêndice 2A e a entalpia de formação de $MnO_2(s)$, que é –521 $kJ \cdot mol^{-1}$, para calcular a entalpia-padrão da reação. (b) Qual é a variação de entalpia na produção de 10,0 g de manganês?

6.85 A entalpia de combustão de 1,00 mol de $CH_3OH(l)$ é –726 kJ. (a) Escreva a equação balanceada para a combustão de 1 mol de $CH_3OH(l)$. (b) Que massa de metanol necessita ser queimada para aquecer 209 g de água em um recipiente Pyrex de 50,0 g de 20°C até 100°C? Para informações adicionais, use a Tabela 6.1. (c) Usando a entalpia de combustão e as entalpias de formação dos produtos da reação de combustão, calcule a entalpia de formação do metanol.

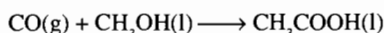
6.86 Uma amostra de naftaleno de 0,9222 g, $C_{10}H_8(s)$, um dos principais componentes de bolinhas de naftalina, é queimada em um calorímetro que tem uma capacidade calorífica de 9,44 $kJ \cdot (°C)^{-1}$. A temperatura do calorímetro aumenta de 15,73°C a 19,66°C. Calcule a entalpia-padrão de formação do naftaleno.

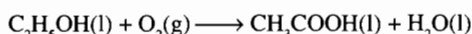
6.87 (a) A produção de gás de água, combustível industrial de baixa qualidade e baixo custo, é um processo exotérmico ou endotérmico? A reação é

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

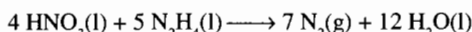
(b) Calcule a variação de entalpia na produção de 200 L de hidrogênio a 500 Torr e 65°C por meio desta reação.

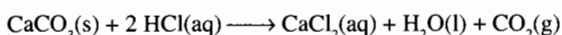
6.88 (a) O ácido acético pode ser produzido pela reação de monóxido de carbono com metanol na presença de um catalisador:

$$CO(g) + CH_3OH(l) \longrightarrow CH_3COOH(l)$$

Use a informação no Apêndice 2A para determinar se esta reação é exotérmica ou endotérmica calculando a entalpia-padrão da reação. (b) O ácido acético pode também ser formado pela oxidação do etanol:

$$C_2H_5OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$$

Esta reação ocorre quando o vinho fica ácido, o produto é o vinagre. Calcule a entalpia-padrão de reação para esta reação também.

6.89 Use os dados fornecidos no Apêndice 2A para calcular a entalpia-padrão de reação do ácido nítrico puro com a hidrazina:

$$4\,HNO_3(l) + 5\,N_2H_4(l) \longrightarrow 7\,N_2(g) + 12\,H_2O(l)$$

6.90 Use os dados fornecidos no Apêndice 2A para calcular a entalpia-padrão de reação para a reação da calcita com ácido hidroclórico:

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

6.91 (a) O hidrogênio tem sido extensivamente investigado como combustível para automóveis por ser o combustível de combustão limpa disponível (o único produto é a água). Como a entalpia de combustão por grama do hidrogênio se compara mais com a de um hidrocarboneto orgânico, tal como o octano? (b) Que problemas podem estar associados ao uso do hidrogênio como combustível para automóveis?

6.92 O calor de combustão do hexano, $C_6H_{14}(l)$, é – 4.163 $kJ \cdot mol^{-1}$. Use este fato e os valores das entalpias de combustão de vários compostos orgânicos encontrados na Tabela 6.3 para comparar benzeno, etanol, hexano e octano como combustíveis possíveis fazendo o seguinte: (a) calcule o calor produzido por grama de cada uma destas substâncias; (b) a partir das fontes de referência-padrão, encontre a densidade de cada líquido e determine o calor produzido por litro de líquido; (c) usando um catálogo químico atual, ordene os líquidos orgânicos em ordem crescente de custos para amostras de pureza similar e quantidade. (d) Com base nestas informações, qual você escolheria como combustível?

6.93 (a) Calcule o trabalho que precisa ser realizado contra a atmosfera para a expansão de produtos gasosos na combustão de $C_6H_6(l)$ a 25°C. (b) Usando dados do Apêndice 2A, calcule a entalpia da reação. (c) Calcule a variação-padrão na energia interna, $\Delta U°$, do sistema.

6.94 Um sistema sofre um processo em dois passos. No primeiro, absorve 50 J de calor a volume constante. No passo 2, cede 5 J de calor à pressão constante de 1,00 atm e volta a mesma energia interna que possuía originalmente. Encontre a variação no volume do sistema durante o segundo passo e identifique se foi uma expansão ou uma compressão.

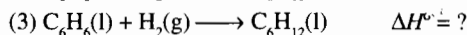
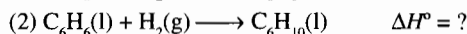
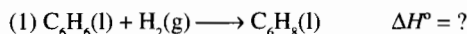
6.95 50,0 mL de NaOH(aq) 0,500 M e 50,0 mL de HNO_3(aq) 0,500 M, ambos inicialmente a 18,6°C, são misturados e agitados em um calorímetro que tem a capacidade calorífica igual a 525,0 $J\cdot(°C)^{-1}$ quando vazio. A temperatura da mistura atingiu 20,0°C. (a) Qual é variação na entalpia para a reação de neutralização? (b) Qual é a variação na entalpia para a neutralização em quilojoules por mol de HNO_3?

6.96 A capacidade calorífica de um certo calorímetro vazio é 488,1 $J\cdot(°C)^{-1}$. Quando 25,0 mL de NaOH(aq) 0,700 M foi misturado nesse calorímetro com 25,0 mL de HCl(aq) 0,700 M, ambos inicialmente a 20,00°C, a temperatura aumentou para 21,34°C. Calcule a entalpia de neutralização em quilojoules por mol de HCl.

6.97 Considere a hidrogenação do benzeno a ciclohexano, que ocorre por adição passo a passo de dois átomos de H por passo:

(1) $C_6H_6(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_8(l)$ $\Delta H° = ?$

(2) $C_6H_6(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{10}(l)$ $\Delta H° = ?$

(3) $C_6H_6(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(l)$ $\Delta H° = ?$

(a) Desenhe as estruturas de Lewis para os produtos da hidrogenação do benzeno. Se a ressonância é possível, mostre somente uma estrutura ressonante. (b) Use entalpias de ligação para estimar as variações na entalpia de cada passo e a da hidrogenação total. Ignore a delocalização dos elétrons neste cálculo. (c) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entalpia da hidrogenação completa do benzeno a ciclohexano. (d) Compare o valor obtido em (c) com o obtido em (b). Explique qualquer diferença.

6.98 Uma mistura de gás natural é queimada em um forno de uma estação geradora de energia à velocidade de 13,0 mol por minuto. (a) Se o combustível consiste de 9,3 mol de CH_4, 3,1 mol de C_2H_6, 0,40 mol de C_3H_8 e 0,20 mol de C_4H_{10}, qual é a massa de CO_2(g) produzida por minuto? (b) Quanto calor é liberado por minuto?

6.99 Calcule a entalpia de rede do brometo de potássio sólido, $KBr(s) \longrightarrow K^+(g) + Br^-(g)$, a partir da seguinte informação:

$\Delta H_f°$ (KBr, s) = −394 $kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta H_f°$ (K, g) = +89,2 $kJ\cdot mol^{-1}$

Primeira energia de ionização do K(g) = +425,0 $kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta H_{vap}°$ (Br_2, l) = +30,9 $kJ\cdot mol^{-1}$

Entalpia de dissociação da ligação Br–Br = +192,9 $kJ\cdot mol^{-1}$

Ligação do elétron ao Br(g):

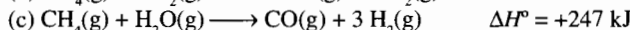
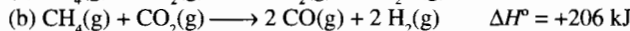
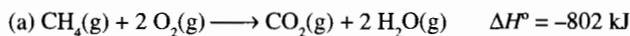
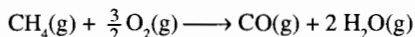
$Br(g) + e^-(g) \longrightarrow Br^-(g)$ $\Delta H° = -331{,}0$ kJ

6.100 Use as reações (a), (b) e (c) para determinar a variação de entalpia desta reação:

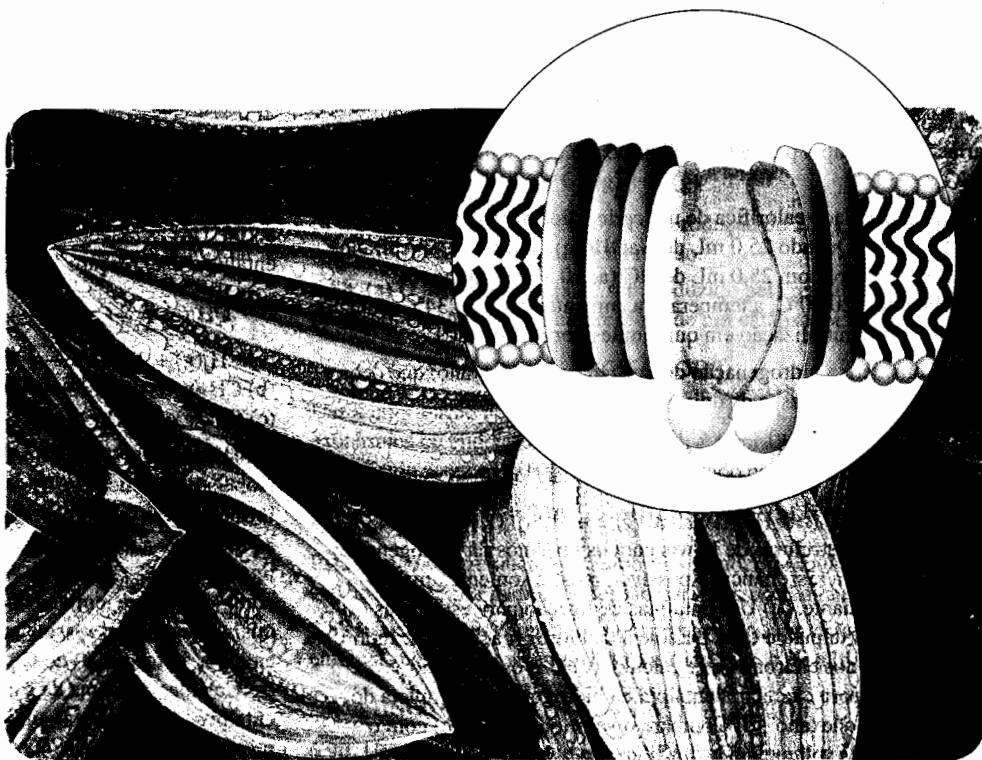
$$CH_4(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) + 2\,H_2O(g)$$

(a) $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$ $\Delta H° = -802$ kJ

(b) $CH_4(g) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) + 2\,H_2(g)$ $\Delta H° = +206$ kJ

(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$ $\Delta H° = +247$ kJ

6.101 R. F. Curl, R. E. Smalley e H. W. Kroto receberam o prêmio Nobel em química em 1996 pela descoberta da molécula C_{60} com forma de bola de futebol. A entalpia de combustão do C_{60} é −25.937 $kJ\cdot mol^{-1}$ e sua entalpia de sublimação é +233 $kJ\cdot mol^{-1}$. Existem 90 ligações em C_{60}, das quais 60 são simples e 30 são duplas. O C_{60} é como o benzeno, em que há um conjunto de ligações múltiplas para as quais as estruturas ressonantes podem ser desenhadas. (a) Determine a entalpia de formação do C_{60} a partir de sua entalpia de combustão. (b) Calcule a entalpia de formação esperada do C_{60} a partir das entalpias de ligação, assumindo que as ligações duplas e simples possam ser isoladas. (c) O C_{60} é mais ou menos estável que o previsto com base no modelo de ligações isoladas? (d) Quantifique a resposta em (c) dividindo a diferença entre a entalpia de formação calculada dos dados de combustão e aqueles obtidos dos cálculos de entalpia de ligação por 60 para obter o valor por carbono. (e) Como o número em (d) se compara à energia de estabilização ressonante por carbono no benzeno (a energia de estabilização ressonante do benzeno é aproximadamente 150 $kJ\cdot mol^{-1}$)? (f) Por que esses números poderiam ser diferentes? A entalpia de atomização do C(gr) é +717 $kJ\cdot mol^{-1}$.

CAPÍTULO 7

O sentido natural de mudança é o de os carboidratos combinarem-se com o oxigênio no processo de combustão para formar dióxido de carbono e água. Essa direção natural de mudança pode ser conduzida no sentido inverso se for fornecida energia suficiente na forma apropriada. O desenho em destaque mostra uma versão esquemática e altamente simplificada do centro fotossintético que é responsável pela coleta da energia fornecida pelo sol, usando-a para formar carboidratos a partir do dióxido de carbono e água.

Por que precisamos conhecer este assunto?

A segunda lei da termodinâmica resume a origem de todas as mudanças químicas. Então, se quisermos saber por que uma mudança química ocorre, necessitamos entender a segunda lei e dois conceitos muito importantes a que ela nos leva, que são a entropia e a energia livre. A terceira lei da termodinâmica é a base para estabelecer uma escala numérica destes dois conceitos. A segunda e a terceira lei juntas fornecem uma maneira de predizer os efeitos de mudanças na temperatura e na pressão sobre processos físicos e químicos. Este capítulo também estabelece as bases termodinâmicas para a discussão do equilíbrio químico que, nos próximos capítulos, será explorado em detalhes.

O que precisamos conhecer previamente?

A discussão está fundamentada sobre conceitos relacionados com a primeira lei da termodinâmica, particularmente a entalpia (Seção 6.9) e o trabalho (Seção 6.2).

Termodinâmica: A Segunda e a Terceira Lei

Algumas coisas ocorrem naturalmente, outras não. A água flui montanha abaixo naturalmente; devemos bombeá-la para montanha acima. Envelhecemos com as reações químicas cobrando seus custos; não ficamos jovens novamente. Uma faísca é suficiente para iniciar um vasto incêndio em uma floresta; é necessária a incessante entrada de energia do sol para a floresta nascer novamente de dióxido de carbono e água. Declínio é algo natural; construção não é natural e precisa ser executada. Qualquer um que pense sobre o mundo que o cerca deve perguntar-se o que determina a direção *natural* de uma mudança. O que leva o mundo para frente? O que leva uma reação simples até os produtos, ou, em larga escala, o que leva a grande e intricada rede de reações em sistemas biológicos em um sentido que produz todos os aspectos do fenômeno extraordinário que chamamos vida?

Entropia

A primeira lei da termodinâmica nos diz somente quanta energia é transferida em uma reação. Nada revela sobre as condições necessárias para que a reação ocorra, nem por que segue em uma direção particular. Tudo que a primeira lei nos diz é que *se* uma reação ocorre, então a energia total permanece inalterada. Mas, o que está por trás do *se*? Por que algumas reações têm tendência a acontecer e outras não? Por que as coisas acontecem? Para responder essas questões profundamente importantes sobre o mundo que nos cerca, precisamos dar o próximo passo na termodinâmica e aprender mais sobre energia além do fato de que é conservada.

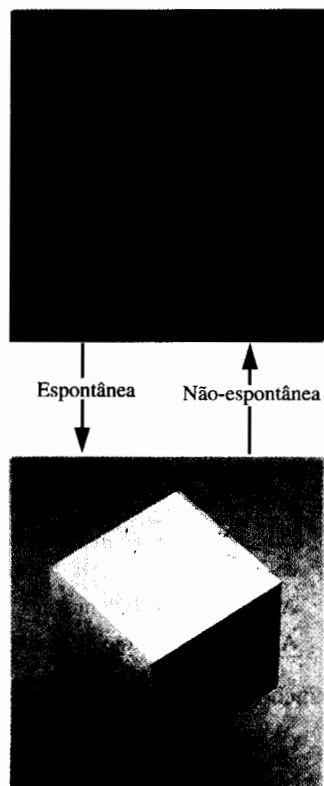
7.1 A mudança espontânea

O termo técnico para uma mudança natural é uma **mudança espontânea**, que é uma mudança que tende a ocorrer sem a necessidade de ser induzida por uma influência externa. Um exemplo simples é o resfriamento de um bloco de metal quente à temperatura de suas vizinhanças (Fig. 7.1). A mudança inversa, um bloco de metal esquentar espontaneamente mais que suas vizinhanças, nunca foi observada. A expansão de um gás no vácuo também é espontânea (Fig. 7.2). Um gás não tem a tendência de contrair-se espontaneamente em uma parte do recipiente.

Mudanças não-espontâneas podem ser induzidas em uma direção "não-natural". Por exemplo, podemos forçar a passagem de uma corrente elétrica através de um bloco metálico para aquecê-lo a uma temperatura maior que suas vizinhanças. Podemos levar um gás a ocupar um volume menor empurrando um pistão. Em todos os casos, portanto, para produzir uma mudança não-espontânea, tivemos que ter uma maneira de *forçar* o acontecimento aplicando uma influência externa ao sistema.

É importante considerar que uma mudança espontânea não necessita ser rápida. O melaço tem uma tendência espontânea a escorrer quando a lata é inclinada, mas a baixas temperaturas o fluxo pode ser muito lento. O hidrogênio e o oxigênio têm tendência a reagir para formar água — a reação é espontânea no sentido termodinâmico — mas a mistura de dois gases pode ser mantida a salvo por séculos, se evitamos acendê-la com uma faísca. Diamantes têm a tendência natural de tornarem-se grafite, mas diamantes permanecem inalterados por anos — diamantes, na prática, são eternos. *Um processo espontâneo tem uma tendência natural a ocorrer; mas não necessariamente acontece a uma velocidade significativa.*

Uma mudança espontânea é uma mudança que tem a tendência de ocorrer sem estar sendo induzida por uma influência externa; mudanças espontâneas não necessitam ser rápidas.

FIGURA 7.1 A direção da mudança espontânea é a do bloco metálico quente (em cima) resfriar-se à temperatura de suas vizinhanças (embaixo). Um bloco à mesma temperatura de sua vizinhanças não se aqueceria espontaneamente.

Em resumo: as coisas pioram.

7.2 A entropia e a desordem

Veremos agora que uma idéia simples responde por toda mudança espontânea: *energia e matéria tendem a se tornar mais desordenadas*. Um bloco de metal quente resfria porque a energia de seus átomos vibrando vigorosamente tende a espalhar-se pelas vizinhanças. A mudança inversa é impossível de ser observada, porque é muito improvável que a energia seja recolhida das vizinhanças e concentrada em um pequeno bloco de metal. Similarmente, é natural para as moléculas de um gás que se movem aleatoriamente espalharem-se por todo um recipiente. É igualmente inesperado que seu movimento aleatório traga todas elas simultaneamente a um canto do recipiente. Como, então, fazemos esta idéia de aumento da desordem quantitativa e a usamos para explicar mudanças mais complicadas, como as reações químicas?

Em termodinâmica, a medida da desordem é a **entropia**, S. Baixa entropia significa pequena desordem; alta entropia significa grande desordem. Precisamos expressar esse conceito de entropia quantitativamente; mas, nesse estágio, com entropia sendo não mais que outro nome para desordem, veremos que a tendência da energia e da matéria de se tornarem mais desordenadas pode ser expressa mais formalmente como

A entropia de um sistema isolado aumenta no decorrer de uma mudança espontânea.

Esta é uma maneira de exprimir a **segunda lei da termodinâmica**. A direção natural do universo — ou, mais prosaicamente, um pequeno sistema isolado do universo, tal como uma garrafa termicamente isolada — é ir da ordem para a desordem, da menor para a maior entropia.

Para progredir, necessitamos de uma definição quantitativa de entropia. Os químicos encontraram que a variação na entropia pode ser calculada usando a seguinte expressão:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \tag{1}$$

◄◄ Encontramos o conceito de mudança reversível na Seção 6.7: uma mudança reversível é um processo que pode ser revertido por uma mudança infinitesimal nas condições.

onde q é a energia transferida como calor e T é a temperatura. O subíndice *rev* em q representa que a energia foi transferida *reversivelmente*. Para uma transferência reversível de energia como calor, a temperatura das vizinhanças deve ser a mesma que a do sistema. Um aumento infinitesimal na temperatura das vizinhanças resulta em um fluxo de energia para o sistema; uma diminuição infinitesimal na temperatura resulta em um fluxo de energia do sistema.

EXEMPLO 7.1 Calculando a variação de entropia de uma transferência de calor reversível

Um frasco grande de água foi colocado em contato com um aquecedor, e 100 J de energia foram transferidos reversivelmente à água a 25°C. A variação na entropia da água é

$$\Delta S = \frac{100\ \text{J}}{(273{,}15 + 25)\ \text{K}} = \frac{1{,}00 \times 10^2\ \text{J}}{298\ \text{K}} = +0{,}336\ \text{J·K}^{-1}$$

Observe que a entropia da água aumenta como resultado do fluxo de calor para ela e que as unidades de entropia são joules por kelvin (J·K^{-1}).

AUTOTESTE 7.1A Calcule a variação na entropia de uma amostra grande de gelo quando 50 J de energia na forma calor são removidos reversivelmente dela a 0°C em uma geladeira.

[***Resposta***: $-0{,}18\ \text{J·K}^{-1}$]

AUTOTESTE 7.1B Calcule a variação na entropia de um grande recipiente de cobre fundido quando 50 J de energia como calor são retirados reversivelmente dele a 1.100°C.

Embora a definição de ΔS na Eq. 1 possa parecer arbitrária, faz de fato sentido se pensarmos sobre o significado físico de cada termo. Se uma grande quantidade de energia é transferida como calor (q_{rev} grande), uma grande desordem é provocada no sistema e esperamos um correspondente grande aumento na entropia. Este raciocínio implica que ΔS é proporcional a q_{rev}. Mais ainda, para uma dada transferência de energia, esperamos uma maior variação na desordem quando a temperatura é baixa que quando é alta. A expectativa por trás deste raciocínio é que as moléculas de um sistema frio tem pouco movimento térmico, então o aumento de energia agita-as mais do que se o sistema já estivesse quente com as moléculas se agitando vigorosamente. Pense em como um espirro (correspondente à transferência de energia) em uma rua barulhenta e cheia de pessoas (um sistema com uma grande quantidade de movimento molecular, equivalente à alta temperatura) pode passar despercebido, enquanto que um espirro em uma livraria calma (baixo movimento molecular, correspondente à baixa temperatura), não.

Um fato muito importante que não é imediatamente óbvio da Eq. 1 mas pode ser provado usando-se termodinâmica, é que *entropia é uma função de estado*. Esta propriedade é consistente com o fato da entropia ser uma medida da desordem, pois a desordem de um sistema depende somente de seu estado atual e é independente de como este estado foi atingido.

Como a entropia é uma função de estado, a variação na entropia de um sistema é independente do caminho entre os estados inicial e final. Observe que mesmo sendo a entropia uma função de estado, não podemos ignorar o subíndice *rev* na Eq. 1 e calcular ΔS diretamente de q/T para qualquer caminho. Se queremos calcular a diferença de entropia entre um par de estados ligados por um caminho irreversível — tal como entre os estados inicial e final de um gás que sofre uma expansão livre —, podemos calcular a diferença de entropia de um caminho *reversível* entre os mesmos dois estados. Por exemplo, uma expansão isotérmica reversível, lenta e cuidadosa de um gás pode ser um caminho reversível para o qual podemos calcular ΔS de q_{rev}/T. Os valores de q e w podem diferir para os dois caminhos, mas ΔS para o caminho reversível será o mesmo que para o caminho irreversível.

Entropia é uma medida da desordem; de acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia de um sistema isolado aumenta em qualquer processo espontâneo; entropia é uma função de estado.

FIGURA 7.2 A direção da mudança espontânea é no sentido de um gás preencher todo o recipiente. Um gás que já preencheu todo o recipiente não se recolhe espontaneamente em uma região do recipiente. Um cilindro de gás contendo um gás amarelo (na peça superior da vidraria no topo da ilustração) é anexado a um frasco vazio. Quando a torneira entre eles é aberta, o gás amarelo preenche ambos os frascos superior e inferior (ilustração de baixo). O gás amarelo é dióxido de nitrogênio.

7.3 As variações de entropia

Quais fatores aumentam a entropia de um sistema? Qualitativamente, podemos esperar que a desordem de um sistema aumente quando a temperatura aumenta, porque um aumento na temperatura corresponde a um aumento no movimento térmico das moléculas. Podemos também esperar que a entropia cresça quando uma dada quantidade de matéria espalha-se em um volume maior.

A Eq. 1 permite-nos expressar estas mudanças quantitativamente. Primeiro, vamos descobrir como calcular a variação de entropia que ocorre quando uma substância é aquecida.

Como fazemos isso?

A Eq. 1 é aplicável somente quando a temperatura permanece constante, enquanto se fornece calor ao sistema. Exceto em casos especiais, que podem ser verdadeiros somente para transferências infinitesimais de calor, temos que dividir o cálculo em um número infinito de passos infinitesimais, com cada passo ocorrendo à temperatura constante mas ligeiramente diferente. Em outras palavras, precisamos usar cálculo integral. Para uma transferência infinitesimal dq à temperatura T, o aumento de entropia também é infinitesimal, e ao invés da Eq. 1, escrevemos

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

▶▶ Estes casos especiais incluem qualquer processo isotérmico, tal como uma expansão isotérmica de um gás e transferências de energia nos pontos de congelamento ou ebulição (ver Seção 7.4).

Quando uma quantidade infinitesimal de energia dq é fornecida como calor, a temperatura aumenta uma quantidade infinitesimal dT. Lembrando da Seção 6.8, na qual o aumento na temperatura é proporcional à energia transferida como calor, podemos reescrever a Eq.15 do Capítulo 6 para a transferência de uma quantidade infinitesimal de calor:

$$\mathrm{d}q = C\mathrm{d}T$$

Se a variação na temperatura é feita a volume constante, usamos a capacidade calorífica a volume constante, C_V. Se a variação ocorre à pressão constante, usamos a capacidade calorífica a pressão constante, C_P. Esta fórmula também se aplica quando a transferência é reversível, assim podemos escrever

$$\mathrm{d}S = \frac{C\mathrm{d}T}{T}$$

Suponhamos que a temperatura de uma amostra aumenta de T_1 a T_2. A variação global na entropia é a soma (integral) de todas as variações infinitesimais:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\mathrm{d}T}{T} = C\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C\ln\frac{T_2}{T_1} \quad \textbf{(2a)}$$

Assumimos que a capacidade calorífica é independente da temperatura no intervalo de interesse, por isso C pode ser colocado fora da integral. Para calcular a integral, usamos a forma-padrão dada na Seção 6.7.

Quando a pressão é mantida constante, a variação de entropia que ocorre quando a temperatura de uma substância aumenta de T_1 a T_2 é dada pela Eq. 2a, usando C_P, a capacidade calorífica à pressão constante:

$$\Delta S = C_P \ln\frac{T_2}{T_1} \quad \textbf{(2b)}$$

Observe que se T_2 é maior que T_1, então ΔS é positivo, correspondendo ao aumento esperado de entropia quando a temperatura é aumentada. Por exemplo, suponha que aumentássemos a temperatura de 100 g de água à pressão constante, para a qual $C_P = 418\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$, de 0°C (273 K) a 100°C (373 K); a variação de entropia da água seria

$$\Delta S = (418\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}) \times \ln\frac{373\ \mathrm{K}}{273\ \mathrm{K}} = +130\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$$

EXEMPLO 7.2 Calculando a variação de entropia devido a um aumento na temperatura

Uma amostra de gás nitrogênio de volume 20,0 L a 5,00 kPa tem sua temperatura aumentada de 20°C a 400°C a volume constante. Qual é a variação de entropia do nitrogênio? A capacidade calorífica molar do nitrogênio a volume constante, $C_{V,\mathrm{m}}$, é 20,81 $\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$. Assuma comportamento ideal.

ESTRATÉGIA Esperamos uma variação de entropia positiva, porque a desordem em um sistema aumenta quando se aumenta a temperatura. Usamos a Eq. 2a. com a capacidade calorífica a volume constante, C_V. Encontramos o número de mols do gás usando a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, e as condições iniciais, não esquecendo de converter a temperatura para kelvins. Como os dados estão em litros e quilopascais, use R expresso nessas unidades. Como sempre, evite erros de arredondamento por simplificação de cálculos numéricos até o último estágio possível.

SOLUÇÃO A temperatura inicial é 293 K; o número de mols de N_2 é

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(5,00\ \text{kPa}) \times (20,0\ \text{L})}{(8,3145\ \text{L·kPa·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (293\ \text{K})}$$
$$= \frac{5,00 \times 20,0}{8,3145 \times 293}\ \text{mol}$$

Segue então da Eq. 2a que quando a temperatura aumenta de 293 K para 673 K, a variação na entropia é

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} = nC_{V,\text{m}} \ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= \left(\frac{5,00 \times 20,0}{8,3145 \times 293}\ \text{mol}\right) \times \left(20,81\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\right) \times \ln\left(\frac{673}{293}\right)$$
$$= +0,710\ \text{J·K}^{-1}$$

AUTOTESTE **7.2A** A temperatura de 1,00 mol de He(g) é aumentada de 25°C para 300°C à pressão constante. Qual é a variação na entropia do hélio? Assuma comportamento ideal e usar $C_{P,\text{m}} = \frac{5}{2}R$.

[***Resposta***: +13,6 J·K^{-1}]

AUTOTESTE **7.2B** A temperatura de 5,5 g de aço inoxidável é aumentada de 20°C a 100°C. Qual é a variação na entropia do aço inoxidável? A capacidade calorífica específica do aço inoxidável é 0,51 J·(°C)$^{-1}$·g^{-1}.

Consideremos agora o efeito do aumento do volume de uma amostra sobre sua entropia. Usando nossa intuição sobre desordem outra vez, podemos esperar que a entropia cresça à medida que o volume ocupado por uma amostra aumenta. A relação na Eq. 1 pode ser usada para tornar esta idéia intuitiva em uma expressão quantitativa da variação de entropia para a expansão isotérmica de um gás.

Escolhemos uma expansão isotérmica porque a temperatura e o volume afetam a entropia de uma substância e, neste estágio, não queremos considerar as variações na temperatura e no volume simultaneamente.

Como fazemos isso?

Como a expansão é isotérmica, implicando que T é constante, podemos usar a Eq. 1 diretamente. Entretanto, a fórmula requer q para uma expansão isotérmica reversível. Encontramos o valor de q_{rev} da primeira lei, $\Delta U = q + w$. Sabemos (Seção 6.3) que $\Delta U = 0$ para a expansão isotérmica de um gás ideal, e podemos então concluir que $q = -w$. A mesma relação se aplica se a transformação foi realizada reversivelmente, sendo assim, escrevemos $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$. Portanto, para calcular q_{rev}, calculamos o trabalho realizado quando um gás ideal expande-se reversivelmente e isotermicamente, e mudamos o sinal. Para isto, podemos usar a seguinte expressão, obtida na Seção 6.7:

$$w_{\text{rev}} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Segue, então, que

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{w_{\text{rev}}}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

onde n é a quantidade de moléculas de gás (em mols) e R é a constante dos gases (em joules por kelvin por mol). Como esperado, quando o volume final é maior que o volume inicial ($V_2 > V_1$), a variação na entropia é positiva, correspondendo a um aumento na entropia.

EXEMPLO 7.3 Calculando a variação de entropia para uma expansão isotérmica de um gás ideal

Suponha que 1,00 mol de $N_2(g)$ se expanda isotermicamente de 22,0 L a 44,0 L. A variação na entropia é

$$\Delta S = (1{,}00\,\text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln\frac{44{,}0\ \text{L}}{22{,}0\ \text{L}} = +5{,}76\ \text{J·K}^{-1}$$

Como esperado, a entropia aumenta com o espaço disponível para o gás se expandir.

AUTOTESTE 7.3A Calcule a variação na entropia molar quando um gás ideal é comprimido isotermicamente à metade de seu volume inicial.

[***Resposta***: $-5{,}76$ J·K^{-1}·mol^{-1}]

AUTOTESTE 7.3B Calcule a variação na entropia molar quando dióxido de carbono, tratado como um gás ideal, se expande isotermicamente até 10 vezes seu volume inicial.

Se conhecemos as pressões inicial e final, podemos usar a lei dos gases ideais, especificamente a lei de Boyle, para expressar a razão de volumes na Eq. 3 em termos da razão de pressões inicial e final. Como a pressão é inversamente proporcional ao volume (lei de Boyle), sabemos que à temperatura constante

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Logo, segue da Eq. 3 que a variação de entropia à temperatura constante é

$$\Delta S = nR\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (4)$$

onde P_1 é a pressão inicial e P_2 é a pressão final.

AUTOTESTE 7.4A Calcule a variação de entropia quando a pressão de 1,50 mol de Ne(g) aumenta isotermicamente de 5,00 bar a 20,00 bar. Assuma comportamento ideal.

[***Resposta***: $-17{,}3$ J·K^{-1}]

AUTOTESTE 7.4B Calcule a variação de entropia quando a pressão de 70,9 g de gás cloro aumenta isotermicamente de 3,00 kPa a 24,00 kPa. Assuma comportamento ideal.

7.4 As variações de entropia que acompanham as mudanças de estado físico

Podemos esperar aumento de entropia quando um sólido funde-se até tornar-se líquido e suas moléculas ficam mais desordenadas. Similarmente, podemos esperar um aumento maior na entropia quando o líquido vaporiza e suas moléculas ocupam um volume muito maior e seu movimento é altamente caótico.

Para calcular a variação de entropia para uma substância que sofre transição de uma fase a outra, precisamos observar três fatos:

1 À temperatura de transição (tal como o ponto de ebulição para a vaporização), a temperatura da substância permanece constante à medida que o calor é fornecido.

Toda energia fornecida se aplica na transição de fase, tal como a conversão de líquido em vapor, e não para aumentar a temperatura. O T no denominador da Eq. 1 é portanto uma constante e pode ser igualada à temperatura de transição, tal como **o ponto de fusão normal,** T_f, a temperatura na qual um sólido funde quando a pressão é 1 atm, ou o **ponto de ebulição normal**, T_b*, a temperatura na qual um líquido ferve quando a pressão é 1 atm.

2 À temperatura de transição de fase, a transferência de calor é reversível.

* N. de T. O b, no símbolo T_b, representa a palavra em inglês *boiling*, que significa ebulição em português.

Supondo que a pressão externa permanece fixa (1 atm, por exemplo), um aumento da temperatura das vizinhanças em uma quantidade infinitesimal resulta em uma completa vaporização e seu abaixamento, causa a condensação completa.

3 Como a transição ocorre à pressão constante (por exemplo, 1 atm), podemos identificar o calor fornecido com a variação na entalpia de uma substância (Seção 6.9).

Agora colocamos estes pontos simultaneamente.

A **entropia de vaporização,** ΔS_{vap}, é a variação na entropia molar quando uma substância se transforma de líquido a vapor. O calor necessário para vaporizar o líquido à pressão constante é a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}, Seção 6.12). Segue da Eq. 1, fazendo $q_{rev} = \Delta H_{vap}$, que a entropia de vaporização à temperatura de ebulição é

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \quad (5)$$

onde T_b é a temperatura de ebulição. Quando o líquido e vapor estão em seus estados-padrão (ambos puros, ambos a 1 bar), nos referimos à **entropia-padrão de vaporização** e escrevemos $\Delta S_{vap}°$.

Estritamente, a temperatura de ebulição deveria ser considerada a 1 bar, mas o ponto de ebulição normal, definido para 1 atm, é comumente usado e a diferença é desprezível.

EXEMPLO 7.4 Calculando a entropia-padrão de vaporização

Para calcular a entropia-padrão de vaporização da acetona em seu ponto de ebulição de 329,4 K (correspondente a 56,2°C), vemos na Tabela 6.2 que sua entalpia de vaporização em seu ponto de ebulição é 29,1 kJ·mol⁻¹. Portanto, da Eq. 5, sua entropia-padrão de vaporização em seu ponto de ebulição é

$$\Delta S_{vap}° = \frac{2{,}91 \times 10^4 \text{ J·mol}^{-1}}{329{,}4 \text{ K}} = +88{,}3 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

Veja o sinal positivo: como esperado, a entropia aumenta quando o líquido se transforma em vapor.

AUTOTESTE **7.5A** Calcule a entropia-padrão de vaporização do argônio em seu ponto de ebulição (ver Tabela 6.2).

[***Resposta***: +74 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$]

AUTOTESTE **7.5B** Calcule a entropia-padrão de vaporização da água em seu ponto de ebulição (ver Tabela 6.2).

As entropias-padrão de vaporização de alguns líquidos são dadas na Tabela 7.1. Quando estes e outros dados são considerados, um fato surpreendente é que muitos estão razoavelmente próximos de 85 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$. Esta observação é chamada de **regra de Trouton**, e 85 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ é chamada de **constante de Trouton**. A explicação para a regra de Trouton é que aproximadamente o mesmo aumento na desordem ocorre quando qualquer líquido se converte em vapor, portanto podemos esperar que a variação de entropia seja a mesma. Afastamentos substanciais da regra de Trouton indicam que as moléculas têm um arranjo mais ordenado nos líquidos que a maioria dos líquidos típicos, provocando maior aumento na desordem quando tais líquidos vaporizam. As moléculas na água estão em um arranjo quase ordenado como resultado das ligações de hidrogênio que formam. Líquidos, tais como água, que podem ter ligações de hidrogênio, tipicamente têm entropias de vaporização maiores que a constante de Trouton.

Um aumento menor na entropia ocorre quando o sólido se funde, porque um líquido é somente ligeiramente mais desordenado que um sólido (Fig. 7.3). Aplicando-se o mesmo argumento usado para a vaporização para a entropia-padrão de fusão de uma substância e seu ponto de fusão (ou congelamento), podemos escrever

$$\Delta S_{fus}° = \frac{\Delta H_{fus}°}{T_f} \quad (6)$$

(a)

(b)

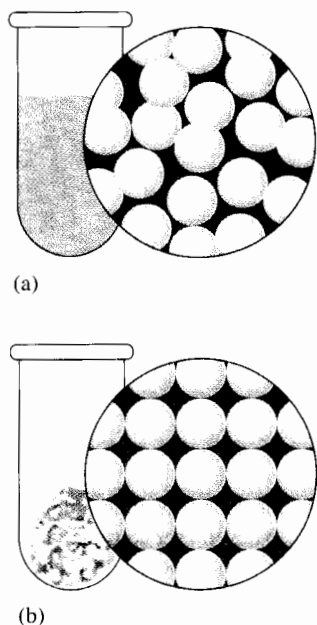



FIGURA 7.3 Uma representação do arranjo de moléculas em (a) um líquido e (b) um sólido. Quando o sólido se funde, há um aumento na desordem do sistema e então um aumento na entropia.

TABELA 7.1 Entropia-padrão de vaporização no ponto de ebulição

Líquido	Ponto de ebulição, K	$\Delta S_{vap}°$, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
acetona	329,4	88,3
água	373,2	109
amônia	239,7	97,6
argônio	87,3	74
benzeno	353,2	87,2
etanol	351,5	124
hélio	4,22	20
mercúrio	629,7	94,2
metano	111,7	73
metanol	337,8	105

onde $\Delta H_{fus}°$ é a entalpia de fusão e T_f é seu ponto de fusão.

A entropia de uma substância aumenta quando funde e quando vaporiza.

AUTOTESTE **7.6A** Calcule a entropia-padrão de fusão do mercúrio em seu ponto de congelamento (ver Tabela 6.2).

[***Resposta***: $+9{,}782 \ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

AUTOTESTE **7.6B** Calcule a entropia-padrão molar de congelamento do benzeno em seu ponto de congelamento (ver Tabela 6.2).

7.5 Uma interpretação molecular da entropia

Até agora, fomos capazes de calcular somente *variações* na entropia de uma substância. Podemos determinar o valor *absoluto* da entropia de uma substância? Vimos que não é possível determinar valores absolutos de entalpia. Entretanto, entropia é uma medida de desordem e é possível imaginar um estado perfeitamente ordenado da matéria sem desordem alguma, correspondente a entropia zero: um "zero absoluto" da entropia. Essa idéia é resumida pela **terceira lei da termodinâmica**:

> A entropia de todos os cristais perfeitos são as mesmas no zero absoluto de temperatura.

Como é geralmente aceito que o movimento térmico cessa em $T = 0$ K, é convencional tomar a entropia de todos os cristais perfeitos como 0 àquela temperatura. O "cristal perfeito" do enunciado da terceira lei se refere a uma substância na qual todos os átomos estão em um arranjo perfeitamente ordenado. À medida que a temperatura de uma substância cresce acima de $T = 0$, mais orientações tornam-se disponíveis para as moléculas e a entropia da substância cresce. Então podemos esperar que a entropia de qualquer substância à temperatura ambiente seja maior que 0.

Como pode a entropia absoluta ser determinada? A equação 1 define entropia em termos de transferência de calor; isto pode ser usado somente para calcular *variações* na entropia de uma substância. Em 1877, o físico austríaco Ludwig Boltzmann propôs uma definição alternativa que fornece seu valor *absoluto* (Fig. 7.4). Ele foi capaz de mostrar que sua definição de entropia tinha todas as característica da definição termodinâmica do termo mas aprofundou nosso entendimento sobre seu significado em nível molecular.

A **fórmula de Boltzmann** para a entropia é

$$S = k \ln W \qquad (7$$

Encontramos que a constante de Boltzmann $k = 1{,}3807 \times 10^{-23} \ J \cdot K^{-1}$ na Seção 6.3 em conexão com o teorema da equipartição: está relacionada com a constante dos gases por $R = kN_A$. A quantidade W é o número de maneiras que os átomos ou moléculas em uma amostra podem

FIGURA 7.4 Ludwig Boltzmann (1844–1906). Sua fórmula para entropia (usando uma notação mais antiga para logaritmos naturais) tornou-se seu epitáfio.

ser arranjados e que têm a mesma energia total. Cada arranjo permitido de moléculas em uma mostra é chamado de **microestado**; então W é igual ao número de microestados que possuem a mesma energia. A equação de Boltzmann nos dá informação sobre o significado da entropia a nível molecular; é simplesmente o número de maneiras de obter um dado estado, expresso logaritmicamente. O Exemplo 7.5 mostra como usar a fórmula.

FIGURA 7.5 Uma amostra pequena de monóxido de carbono sólido consistindo de quatro moléculas. Quando existe somente uma maneira de arranjar as moléculas na qual todas as moléculas apontam em uma direção, a entropia do sólido é 0.

EXEMPLO 7.5 Usando a fórmula de Boltzmann para calcular a entropia de uma substância

Vamos calcular a entropia de um pequeno sólido composto de quatro moléculas diatômicas de um composto binário tal como monóxido de carbono, CO. Suponha que quatro moléculas formem um cristal perfeitamente ordenado no qual as moléculas estão alinhadas com seus átomos de C à esquerda. Como $T = 0$, todo o movimento cessou (Fig. 7.5). Esperamos que a amostra tenha zero de entropia, pois não há desordem nem de movimento nem de energia. Este valor é confirmado pela fórmula de Boltzmann: como existe somente um arranjo possível em um cristal perfeito, $W = 1$ e $S = k \ln 1 = 0$. Suponhamos agora que as moléculas possam ter seus átomos de C do outro lado também ainda com a mesma energia (Fig. 7.6). O número de maneiras de arranjar as quatro moléculas é

$$W = (2 \times 2 \times 2 \times 2) = 2^4$$

ou 16 possíveis diferentes arranjos correspondendo todos à mesma energia total. A entropia deste sólido pequeno é portanto

$$S = k \ln 2^4 = (1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}) \times (\ln 16) = 3{,}8 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}$$

Como esperado, a entropia do sólido desordenado é maior que a do sólido perfeitamente ordenado.

AUTOTESTE **7.7A** Calcule a entropia de uma amostra de um sólido na qual as moléculas podem assumir uma de três orientações possíveis com a mesma energia. Suponha que tenha 30 moléculas na amostra.

[***Resposta***: $4{,}5 \times 10^{-22}\ \text{J·K}^{-1}$]

AUTOTESTE **7.7B** Calcule a entropia de uma amostra de um sólido na qual supõe-se que uma molécula de benzeno substituído, C_6H_5F, pode assumir uma das 6 orientações com igual energia. Suponha que tenha 1,00 mol de moléculas na amostra.

Para uma amostra de tamanho mais realístico que o Exemplo 7.5, uma que contém 1,00 mol de CO, correspondendo a $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de CO, cada uma das quais pode ser orientada em uma de duas maneiras, a entropia em $T = 0$ será

$$S = k \ln 2^{6{,}02 \times 10^{23}} = (1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}) \times (6{,}02 \times 10^{23} \ln 2) = 5{,}76\ \text{J·K}^{-1}$$

Quando a entropia de 1,00 mol de CO é de fato medida a temperaturas próximas de $T = 0$, o valor encontrado é $4{,}6\ \text{J·K}^{-1}$. Esse valor, que é chamado de **entropia residual** da amostra, a entropia de uma amostra em $T = 0$ originada da desordem molecular que sobrevive àquela temperatura, é próximo de $5{,}76\ \text{J·K}^{-1}$ que sugere que no cristal as moléculas estão de fato arranjadas próximas da aleatoriedade. A razão para esta aleatoriedade é que o momento de dipolo elétrico de uma molécula de CO é muito pequeno, de modo que não há ganho algum energético vantajoso se as moléculas se ordenam cabeça-cauda-cabeça; de modo que as moléculas se arranjam nas duas orientações possíveis ao acaso. Para HCl sólido, as mesmas medidas experimentais dão $S \approx 0$ próximas de $T = 0$. Este valor indica que os momentos de dipolo das moléculas de HCl, que são maiores que no caso anterior, levam as moléculas a um arranjo ordenado, ficando estritamente cabeça-cauda.

A fórmula de Boltzmann, $S = k \ln W$, relaciona entropia com probabilidade e pode ser usada para estimar a entropia de uma substância.

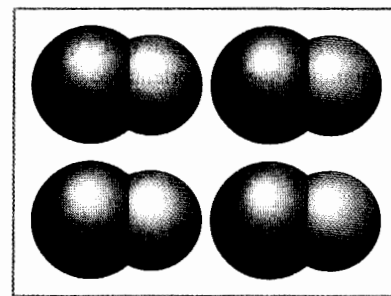
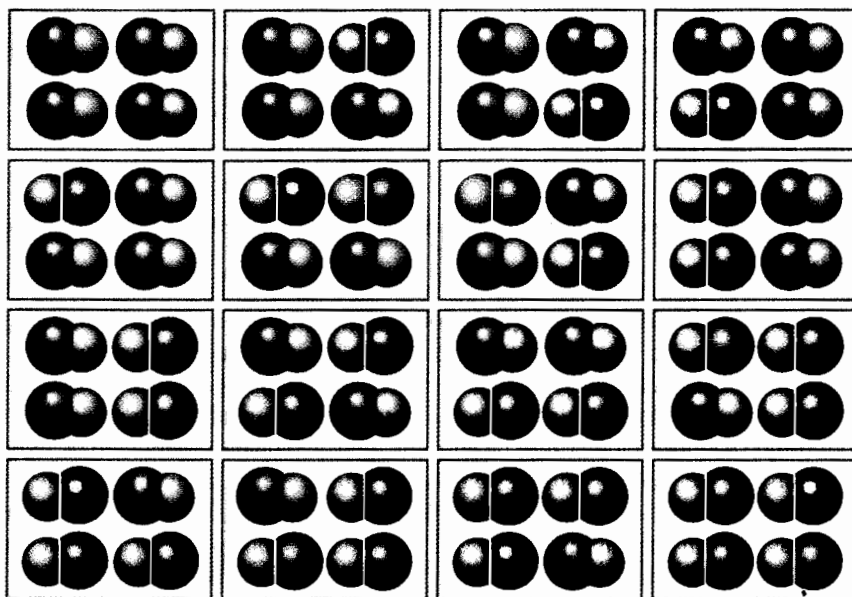



FIGURA 7.6 Todos os 16 modos de arranjar quatro moléculas de CO, assumindo que cada orientação é igualmente provável. A entropia de tal sólido é maior que 0.

EXEMPLO 7.6 Usando a fórmula de Boltzmann para interpretar uma entropia residual

A entropia de 1,00 mol de $FClO_3(s)$ em $T = 0$ é 10,1 J·K^{-1}. Sugira uma interpretação.

ESTRATÉGIA A existência de entropia residual em $T = 0$ sugere que as moléculas estão desordenadas. A partir da forma da molécula (que pode ser obtida usando a teoria VSEPR), precisamos determinar quantas orientações, W, são igualmente prováveis de serem adotadas em um cristal; então podemos usar a fórmula de Boltzmann para ver se ela leva ao valor observado de S.

SOLUÇÃO Uma molécula de $FClO_3(s)$ é tetraédrica, por isso podemos esperar que seja capaz de possuir quatro orientações em um cristal (Fig. 7.7). O número total de modos de arranjar das moléculas em um cristal contendo N moléculas é dado por

$$W = (4 \times 4 \times 4 \times ... \times 4)_{N\ \text{fatores}} = 4^N$$

A entropia vale então

$$S = k \ln 4^N = k \times (N \times \ln 4)$$

Como em 1,00 mol de $FClO_3$ existem $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas,

$$S = (1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}) \times (6{,}02 \times 10^{23} \times \ln 4) = 11{,}5\ \text{J·K}^{-1}$$

Este valor é razoavelmente próximo do valor experimental de 10,1 J·K^{-1}, um resultado que sugere que em $T = 0$ as moléculas encontram-se aleatoriamente em suas quatro possíveis orientações.

AUTOTESTE 7.8A Explique a observação que em $T = 0$ a entropia de 1 mol de $N_2O(s)$ é 6 J·K^{-1}.

[***Resposta***: No cristal, as orientações NNO e ONN são igualmente prováveis.]

AUTOTESTE 7.8B Sugira a razão pela qual a entropia do gelo é diferente de zero em $T = 0$: pense acerca das ligações de hidrogênio.

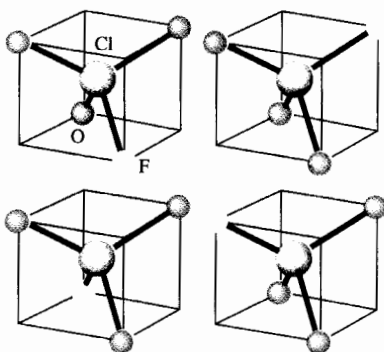



FIGURA 7.7 Os quatro arranjos possíveis de uma molécula de $FClO_3$ em uma disposição tetraédrica.

A fórmula de Boltzmann também nos permite compreender as mudanças na entropia que foram calculadas usando a Eq. 1. Por exemplo, vamos interpretar a variação de entropia de um

gás ideal como função do volume (Eq. 3). Podemos construir um modelo de um gás ideal em termos de um grande número de partículas que ocupam os níveis de energia de uma partícula em uma caixa. Na realidade, a caixa é um recipiente tridimensional, mas os elementos básicos da interpretação podem ser obtidos considerando-se uma caixa unidimensional assim como foi tratado na Seção 1.5. Em $T = 0$, somente o nível mais baixo de energia está ocupado, então $W = 1$ e a entropia é 0. Em qualquer temperatura acima do zero absoluto, as moléculas de um gás em um recipiente ocupam muitos níveis de energia como os mostrados na Figura 7.8, W é maior que 1, e a entropia (que é proporcional a ln W) é maior que 0.

Quando o comprimento da caixa é aumentado à temperatura constante, mais níveis de energia se tornam acessíveis às moléculas porque os níveis agora ficam mais próximos. Portanto, o valor de W aumenta à medida que a caixa aumenta, e pela fórmula de Boltzmann a entropia aumenta também. O mesmo argumento se aplica à caixa tridimensional; então se o volume da caixa aumenta, o número de estados acessíveis também aumenta. O logaritmo do volume na Eq. 3 pode ser visto como originário do logaritmo de W na fórmula de Boltzmann.

Poderíamos dizer que a "densidade de estados" cresce.

O aumento na entropia de uma substância conforme aumenta sua temperatura (Eq.2 e Tabela 7.2) pode também ser interpretado em termos da fórmula de Boltzmann. Usaremos o mesmo modelo da partícula na caixa, para um gás, mas este raciocínio também se aplica a líquidos e sólidos, ainda que os níveis de energia sejam muito mais complicados. A baixas temperaturas, as moléculas de um gás ocupam somente uns poucos níveis de energia, então W é pequeno e a entropia é baixa. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas têm acesso a um número maior de níveis de energia (Fig. 7.9), ou seja, W cresce, e a entropia cresce também.

FIGURA 7.8 Os níveis de energia de uma partícula em uma caixa se tornam mais próximos à medida que o comprimento da caixa aumenta. Como resultado, o número de níveis acessíveis às partículas na caixa aumenta, e a entropia do sistema cresce conseqüentemente. O intervalo de níveis termicamente acessíveis é mostrado pela faixa pintada. A mudança de (a) para (b) é um modelo de uma expansão isotérmica de um gás ideal. A energia total das partículas é a mesma em cada caso.

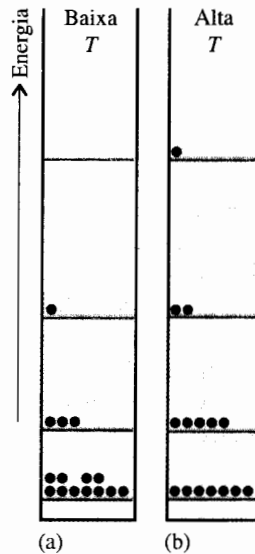



FIGURA 7.9 Mais níveis de energia tornam-se acessíveis em uma caixa de comprimento fixo à medida que a temperatura aumenta. A mudança de (a) para (b) é um modelo do efeito do aquecimento de um gás ideal a volume constante. Os níveis termicamente acessíveis são mostrados na faixa pintada. A energia média das moléculas também aumenta conforme aumenta a temperatura: isto é, ambos, energia interna e entropia, aumentam com a temperatura.

TABELA 7.2 Entropia-padrão molar da água em várias temperaturas

Fase	Temperatura, °C	$S_m°$, $J·K^{-1}·mol^{-1}$
sólido	−273 (0 K)	3,4
	0	43,2
líquido	0	65,2
	20	69,6
	50	75,3
	100	86,8
vapor	100	196,9
	200	204,1

A fórmula de Boltzmann interpreta a entropia de uma substância em termos de arranjos de moléculas que resultam na mesma energia; quando muitos níveis de energia são acessíveis, este número e a entropia correspondente são altos.

7.6 As entropias-padrão molares

A terceira lei é a chave para estimar a entropia de uma substância em qualquer temperatura, $S(T)$, porque nos diz que $S(0) = 0$. A entropia a uma temperatura mais alta pode ser calculada usando a capacidade calorífica e a temperatura, como fizemos no Exemplo 7.2. Entretanto, não podemos usar a Eq. 2 diretamente, porque sua obtenção foi baseada na suposição que as capacidades são constantes no intervalo de temperatura de interesse. É sabido experimentalmente que capacidades caloríficas variam com a temperatura e tendem a 0 quando T tende a 0. Portanto, temos que adotar um procedimento diferente.

Como fazemos isso?

Vamos voltar à obtenção da Eq. 2. Fizemos a suposição que a capacidade calorífica é constante, mas aqui não podemos fazer esta suposição, por isso escrevemos

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\mathrm{d}T}{T}$$

Onde colocamos $T_1 = 0$ e $T_2 = T$, a temperatura de interesse, nos limites da integral. A capacidade calorífica usada é comumente a capacidade calorífica à pressão constante, e então substituímos C por C_P. No lado esquerdo da equação, temos

$$\Delta S = S(T) - S(0) = S(T)$$

porque, pela convenção sugerida pela terceira lei, $S(0) = 0$. Logo,

$$S(T) = \int_{0}^{T} \frac{C_P\mathrm{d}T}{T} \qquad (8)$$

A integral de uma função, neste caso de C_p/T, é a área sob a curva da função. Portanto, para medir a entropia de uma substância a uma temperatura acima de 0, precisamos medir a capacidade calorífica (tipicamente a capacidade calorífica à pressão constante) em todas as temperaturas desde $T = 0$ até a temperatura de interesse. Então a entropia da substância é obtida fazendo-se um gráfico de C_p/T contra T e mcdindo a área sob a curva (Fig. 7.10).

Versões da fórmula de Boltzmann, Eq. 8, podem ser usadas para calcular entropias-padrão molares das substâncias que estão em boa concordância com os valores experimentais. Quando os valores experimentais de S não estão disponíveis, a fórmula de Boltzmann é usada para deduzir esses valores.

Se quisermos calcular a entropia de uma fase líquida, sólida ou gasosa, diferente da fase mais estável em $T = 0$, temos que adicionar a entropia de todas as transições de fase entre $T = 0$ e a temperatura de interesse (Fig. 7.11). Estas entropias de transição são calculadas usando as Eq. 5 ou 6. Por exemplo, se quisermos a entropia da água a 25°C, podemos medir a capacidade calorífica do gelo desde $T = 0$ (ou o mais próximo que possamos obter) até $T = 273{,}15$ K, determinar a entropia de fusão àquela temperatura usando a entalpia de fusão, então medir a capacidade calorífica da água líquida desde $T = 273{,}15$ K até $298{,}15$ K. A Tabela 7.3 dá valores selecionados da **entropia-padrão molar**, $S_m°$, a entropia molar da substância pura a 1 bar. Observe que todos os valores na tabela referem-se a 298 K. Eles são todos positivos, o que é consistente com o fato que todas as substâncias são mais desordenadas a 298 K que em $T = 0$.

▶▶ Uma lista maior é dada no Apêndice 2A.

Podemos entender algumas diferenças nas entropias-padrão molares em termos de diferença na estrutura. Por exemplo, vamos comparar a entropia molar do diamante, 2,4 $J·K^{-1}·mol^{-1}$, com o valor muito maior do chumbo, 64,8 $J·K^{-1}·mol^{-1}$. A baixa entropia do dia-

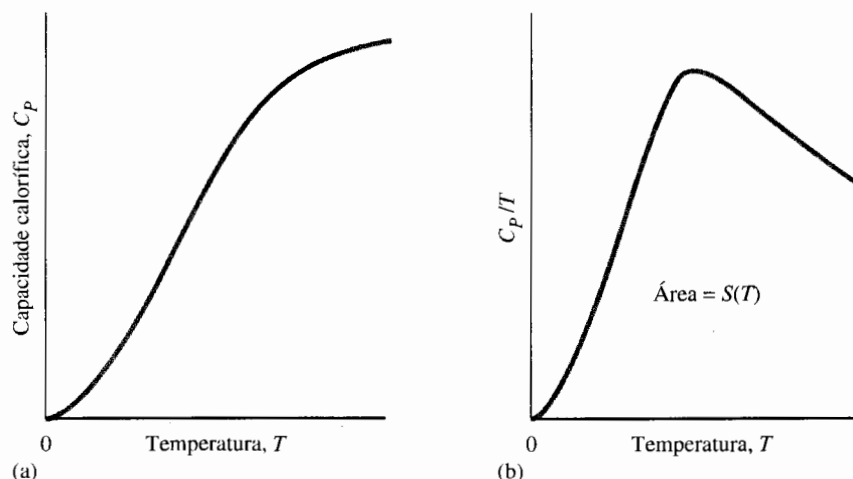



FIGURA 7.10 Os dois passos na determinação experimental da entropia. (a) A capacidade calorífica (à pressão constante nesse exemplo) de uma substância é determinada próxima ao zero absoluto até pelo menos a temperatura de interesse. (b) A área sob a curva de C_P/T contra T é determinada até a temperatura de interesse. Esta área é a entropia naquela temperatura.

mante é o que poderíamos esperar para um sólido que tem ligações rígidas: à temperatura ambiente, os átomos não são capazes de agitarem-se tanto quanto os átomos de chumbo que têm ligações menos direcionais. O chumbo também tem átomos muito maiores que o carbono, e mais elétrons. Átomos pesados têm mais níveis de energia disponíveis que os mais leves. Este comportamento é mais fácil de ver em moléculas de gás e o modelo da partícula em uma caixa, pois os níveis de energia estão mais próximos quanto maior a massa das partículas (Fig. 7.12), mas também é verdade em átomos vibrando nos sólidos. O número maior de estados acessíveis significa que mais microestados são possíveis para os átomos mais pesados, e, por isso, esperamos que a entropia molar cresça com a massa molecular (compare também H_2, N_2

Como comentado previamente no texto, você verá o uso de 1 atm na definição dos estados-padrão. A definição moderna é 1 bar. A variação na pressão-padrão tem pouco efeito sobre os valores tabelados.

Tabela 7.3 Entropias-padrão molares a 25°C*

Substância	S_m°, J·K^{-1}·mol^{-1}
Gases	
amônia, NH_3	192,4
dióxido de carbono, CO_2	213,7
hidrogênio, H_2	130,7
nitrogênio, N_2	191,6
oxigênio, O_2	205,1
Líquidos	
benzeno, C_6H_6	173,3
etanol, C_2H_5OH	160,7
água, H_2O	69,9
Sólidos	
óxido de cálcio, CaO	39,8
carbonato de cálcio, $CaCO_3$†	92,9
diamante, C	2,4
grafite, C	5,7
chumbo, Pb	64,8

*Valores adicionais são dados no Apêndice 2A.
†Calcita

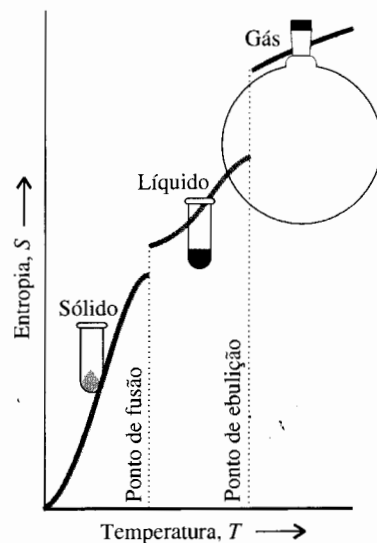



FIGURA 7.11 A entropia de um sólido aumenta conforme aumenta a temperatura. A entropia cresce rapidamente quando o sólido se funde para formar um líquido mais desordenado, e então gradualmente aumenta até o ponto de ebulição. Um segundo salto maior na entropia ocorre quando o líquido se transforma em vapor.

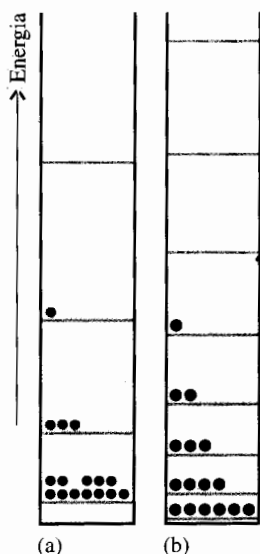
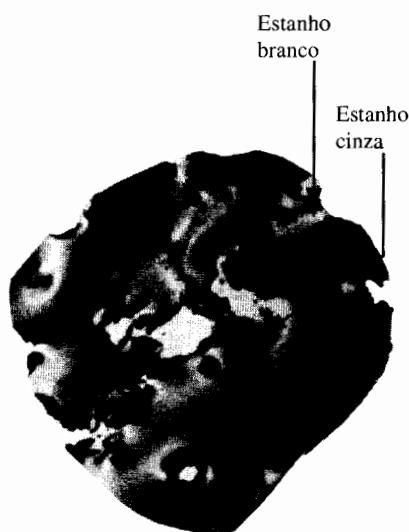



FIGURA 7.12 Os níveis de energia de uma partícula em uma caixa são mais espaçados para (a) moléculas leves que para (b) moléculas pesadas. Como resultado, o número de níveis termicamente acessíveis, como mostrado na área colorida, é maior para as moléculas pesadas que para as leves à mesma temperatura, e a entropia da substância com moléculas pesadas é correspondentemente maior.

e O_2 na Tabela 7.3). Também vemos que espécies mais complexas e maiores têm entropias molares maiores que as mais simples e menores (compare $CaCO_3$ com CaO ou C_2H_5OH com H_2O). Líquidos têm entropias molares maiores que os sólidos, porque a liberdade de movimento que as moléculas de um líquido tem proporcionam um estado menos ordenado da matéria. As entropias molares dos gases, nos quais as moléculas ocupam volumes muito maiores e têm quase que um movimento completamente desordenado, são substancialmente maiores que as dos líquidos.

Entropias-padrão molares aumentam conforme aumenta a complexidade de uma substância. As entropias-padrão molares dos gases são maiores que as de sólidos e líquidos comparáveis à mesma temperatura.

AUTOTESTE **7.9A** Qual substância em cada par tem entropia molar maior: (a) 1 mol de CO_2 a 25°C e 1 bar ou 1 mol de CO_2 a 25°C e 3 bar; (b) 1 mol de He a 25°C em um recipiente de 20 L ou 1 mol de He a 100°C em um recipiente de 20 L; (c) Br_2(l) ou Br_2(g)? Explique suas conclusões.

[***Resposta***: (a) CO_2 a 1 bar, porque a desordem aumenta com o volume; (b) He a 100°C, porque a desordem aumenta com a temperatura; (c) Br_2(g) porque o estado de vapor é mais desordenado que o estado líquido.]

AUTOTESTE **7.9B** Use a informação da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para determinar qual forma alotrópica é mais ordenada e prediga o sinal de ΔS para cada transição: (a) estanho branco (Fig. 7.13) transformando-se em estanho cinza a 25°C; (b) mudança do diamante a grafite a 25°C.

7.7 As entropias-padrão de reação

Podemos usar os dados da Tabela 7.3 e do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia quando reagentes se transformam em produtos. A **entropia-padrão de reação,** $\Delta S_r°$, é a diferença nas entropias-padrão molares de produtos e reagentes, levando em conta seus coeficientes estequiométricos:

$$\Delta S_r° = \sum nS_m° \text{ (produtos)} - \sum nS_m° \text{ (reagentes)} \qquad \textbf{(9)}$$

O primeiro termo na soma à direita é a entropia-padrão molar dos produtos e o segundo é a dos reagentes; *n* representa os vários coeficientes estequiométricos na equação química. O Exemplo 7.7 ilustra como a expressão é usada.

Como a entropia molar de um gás é muito maior que a dos sólidos e dos líquidos, uma mudança no número de mols do gás normalmente domina qualquer outra mudança de entropia em uma reação. Um aumento na quantidade de gás usualmente resulta em uma entropia positiva. Inversamente, um consumo resultante de gás usualmente resulta em uma entropia negativa de reação. Variações de entropia são muito melhor balanceadas para reações nas quais não existe mudança na quantidade de gás ou nas quais gases não estão envolvidos, e para estas reações temos que usar dados numéricos para predizer o sinal da entropia da reação. Também precisamos de dados numéricos para predizer os valores numéricos de qualquer entropia de reação, mesmo se gases estão ou não envolvidos.

A entropia-padrão de reação é positiva (um aumento de entropia) se existe produção de gás na reação e é negativa (uma diminuição) se existe um consumo de gás.

FIGURA 7.13 Estanho cinza e estanho branco são duas forma sólidas de estanho. A forma branca, mais densa, é a fase mais estável acima de 13°C, e a forma cinza, mais quebradiça, é mais estável abaixo daquela temperatura.

EXEMPLO 7.7 Calculando a entropia-padrão de reação

Calcule a entropia-padrão para a reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$.

ESTRATÉGIA Esperamos uma diminuição na entropia porque existe uma diminuição na quantidade de gás. Para encontrar o valor numérico, usamos a equação química para escrever uma expressão para $\Delta S_r°$, como mostrado na Eq. 9, e então substituímos por valores da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A .

SOLUÇÃO Da equação química, podemos escrever

$$\Delta S_r° = 2\, S_m°(NH_3, g) - \{S_m°(N_2, g) + 3S_m°(H_2, g)\}$$
$$= (2 \times 192{,}4\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) - \{(191{,}6\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) + (3 \times 130{,}7\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1})\}$$
$$= -198{,}9\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

Como o valor de $\Delta S_r°$ é negativo, o produto é menos desordenado que os reagentes — em parte, porque ocupa um volume menor — exatamente como esperado.

AUTOTESTE **7.10A** Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entropia-padrão da reação $N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ a 25°C.

[***Resposta***: $+175{,}83\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$]

AUTOTESTE **7.10B** Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entropia-padrão da reação $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$ a 25°C.

Variações globais na entropia

Alguns processos parecem desafiar a segunda lei. Por exemplo, água congela a gelo a baixas temperaturas, e compressas frias para ferimentos atléticos tornam-se geladas mesmo no ar quente quando o nitrato de amônio em seu interior se mistura com a água. A própria vida parece ir contra a segunda lei. Cada célula de um ser vivo é extraordinariamente organizada. Milhares de compostos diferentes, cada um tendo uma função específica a realizar, movem-se em uma coreografia intrincada que chamamos vida. Como as moléculas em nossos corpos podem formar tais estruturas complexas altamente organizadas a partir de lodo, lama ou gás? Somos exemplos de sistemas que têm entropia muito baixa. De fato, nossa existência parece, à primeira vista, ser uma contradição da segunda lei da termodinâmica.

O dilema é resolvido quando percebemos que a segunda lei refere-se a uma sistema *isolado*. Isto é, se quisermos determinar se uma mudança é espontânea ou não, devemos considerar a variação total na entropia do próprio sistema *e* das vizinhanças com a qual está em contato e pode trocar energia.

7.8 As vizinhanças

O sistema em si e suas vizinhanças constituem o "sistema isolado" ao qual a segunda lei se refere (Fig. 7.14). Vimos como calcular a variação de entropia do sistema; agora vamos voltar a nossa atenção nas variações de entropia de suas vizinhanças. Somente se a variação de entropia *total*

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} \qquad \textbf{(10)}$$

é positiva, o processo será espontâneo. Aqui, ΔS é a variação de entropia do sistema e ΔS_{viz} a das vizinhanças. É muito importante entender que um processo no qual ΔS *decresce* pode ocorrer espontaneamente, desde que a entropia aumente tanto nas vizinhanças que ΔS_{tot} *cresce*.

Observe que as propriedades do sistema são escritas sem subscritos.

Podemos ver na Tabela 7.2 que a 0°C a entropia molar da água líquida é $22{,}0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ maior que a do gelo à mesma temperatura. Esta diferença tem sentido, porque as moléculas na água líquida estão mais desordenadas que no gelo. Segue então que, quando a água congela a 0°C, sua entropia *diminui* $22{,}0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Mudanças de entropia não variam muito com a temperatura; por isso, abaixo de 0°C, podemos esperar quase a mesma diminuição. Já sabemos por experiência diária que a água congela espontaneamente abaixo de 0°C. Claramente, as vizinhanças necessitam desempenhar um papel decisivo: se mostramos que sua entropia aumenta mais que $22{,}0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ quando a água congela, então a variação de entropia total será positiva e o congelamento espontâneo.

Podemos esperar que a entropia das vizinhanças aumente quando a água congela porque o congelamento é um processo exotérmico, e o calor liberado passa para as vizinhanças. Esse calor incita o movimento dos átomos nas vizinhanças, que aumenta sua desordem e então aumenta a entropia (Fig. 7.15).

Podemos usar a Eq. 1 para calcular a variação de entropia das vizinhanças, se assumirmos que as vizinhanças são tão grandes que suas temperatura e pressão permanecem constantes.

FIGURA 7.14 Um sistema global isolado que consideramos como um modelo de eventos que ocorrem no mundo, consiste de um sistema menor junto com suas vizinhanças mais próximas. Os únicos eventos que podem ocorrer espontaneamente no sistema global isolado são aqueles que correspondem a um aumento total na entropia.

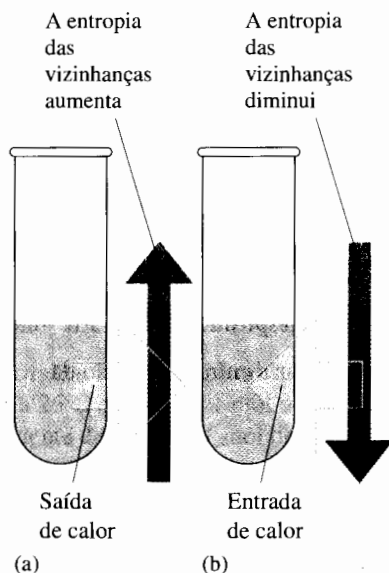



FIGURA 7.15 (a) Em um processo exotérmico, o calor escapa para as vizinhanças e aumenta sua entropia. (b) Em um processo endotérmico, a entropia das vizinhanças diminui. A seta azul esverdeada indica a direção da variação de entropia nas vizinhanças.

Suponha que 1 mol de H_2O congele no sistema e que o sistema esteja à pressão constante. A variação de entalpia da amostra (sistema) é –6,0 kJ; ou seja, 6,0 kJ de calor fluem do sistema para as vizinhanças, e podemos escrever $q_{viz} = +6{,}0$ kJ. Em geral, se a variação de entalpia do sistema é ΔH, então para o calor transferido à pressão constante $q_{viz} = -\Delta H$. Podemos agora usar a Eq. 1 para escrever

$$\Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H}{T} \qquad \textbf{(11)}$$

Essa importante fórmula, que pode ser obtida mais formalmente das leis da termodinâmica, aplica-se quando quaisquer mudanças ocorrem à temperatura e pressão constantes. Observe que, para uma dada variação de entalpia do sistema (isto é, uma dada liberação de calor), a entropia das vizinhanças aumenta mais se a temperatura é baixa que se esta for alta (Fig. 7.16). A explicação é a analogia mencionada anteriormente do "espirro na rua". Como ΔH é independente do caminho, Eq. 11 é aplicável quando o processo ocorre reversivel ou irreversivelmente.

EXEMPLO 7.8 Estimando a variação de entropia das vizinhanças

Para calcular a variação de entropia das vizinhanças quando a água congela logo abaixo de 0°C, digamos a –10°C, escrevemos $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus} = -6{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$ e $T = 263$ K. Então a Eq. 11 resulta em

$$\Delta S_{viz} = -\frac{(-6{,}0 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1})}{263\ \text{K}} = +23\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

Observe que essa variação na entropia é maior que a diminuição na entropia do sistema, –22,0 J·K^{-1}, que calculamos da diferença na entropia dos estados sólido e líquido da água na Tabela 7.2. Portanto, a variação total na entropia é positiva a –10°C, e o congelamento da água é espontâneo àquela temperatura.

AUTOTESTE 7.11A Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando 1,00 mol de $H_2O(l)$ vaporiza a 90°C e 1 bar. Considere a entalpia de vaporização da água como 40,7 kJ·mol^{-1}.

[***Resposta***: $-112\ \text{J·K}^{-1}$]

(a)

(b)

FIGURA 7.16 (a) Quando uma dada quantidade de calor flui para as vizinhanças quentes, produz muito pouco caos adicional e o aumento de entropia é muito pequeno. (b) Quando as vizinhanças são frias, entretanto, a mesma quantidade de calor pode fazer uma considerável diferença para a desordem, e a variação na entropia das vizinhanças é correspondentemente maior.

AUTOTESTE **7.11B** Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando 1,00 mol de $NH_3(g)$ condensa a –30°C. Considere a entalpia de vaporização da amônia como 23,4 $kJ{\cdot}mol^{-1}$.

A Equação 11 também se aplica a reações químicas. Por exemplo, a síntese de NH_3 é exotérmica:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92{,}22 \text{ kJ}$$

então esperamos que a entropia das vizinhanças aumente conforme o calor se espalhe nas vizinhanças. De fato, se a reação foi completada a 298 K,

$$\Delta S_{viz} = -\frac{(-9{,}222 \times 10^4 \text{ J})}{298 \text{K}} = +309 \text{ J}{\cdot}\text{K}^{-1}$$

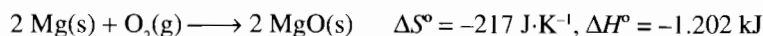
que é um considerável aumento na entropia das vizinhanças. Como para qualquer processo, pelo fato que ΔS_{viz} é inversamente proporcional à temperatura, a variação de entropia nas vizinhanças que acompanha uma dada reação química é menor a altas temperaturas que a baixas temperaturas.

A variação de entropia das vizinhanças devido a um processo que ocorre à pressão e temperatura constantes é igual a $-\Delta H/T$.

7.9 A variação total de entropia

Como já salientamos, *para usar a entropia na avaliação sobre a direção da mudança espontânea, devemos considerar as variações na entropia do sistema mais a variação de entropia das vizinhanças*. Então, se a variação total de entropia é positiva (um aumento), o processo é espontâneo. Se a variação total de entropia é negativa (uma diminuição), então o processo inverso é espontâneo.

Em uma reação exotérmica, tal como a síntese de amônia ou uma reação de combustão, o calor liberado pela reação aumenta a desordem das vizinhanças. Em alguns casos, a entropia do sistema pode diminuir, como na combustão do magnésio, onde um gás é convertido a sólido:

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \qquad \Delta S° = -217 \text{ J}{\cdot}\text{K}^{-1},\ \Delta H° = -1.202 \text{ kJ}$$

Entretanto, dado que a reação é altamente exotérmica, o aumento da desordem das vizinhanças é tão grande que a entropia total aumenta.

EXEMPLO 7.9 Avaliando a espontaneidade de uma reação usando a variação total de entropia

Vamos usar a informação precedente para avaliar se a combustão do magnésio é espontânea a 25°C. A variação na entropia do sistema é a entropia-padrão de reação, –217 $J{\cdot}K^{-1}$ para a combustão de 2 mols de Mg(s) (como mostrado na equação precedente). A variação de entropia das vizinhanças é:

$$\Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H°}{T} = -\frac{(-1{,}202 \times 10^6 \text{ J})}{298 \text{ K}} = +4{,}03 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

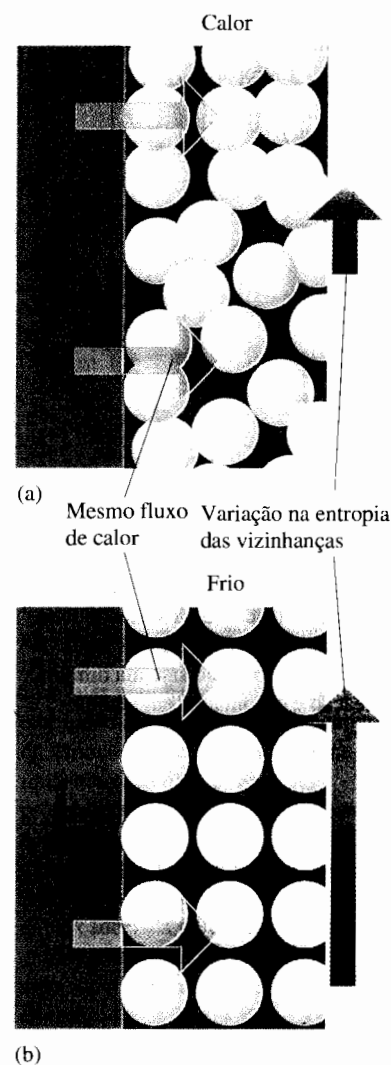
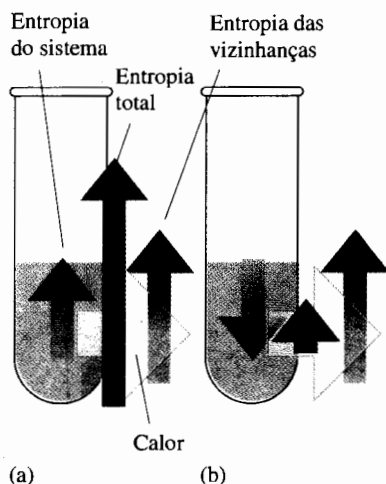
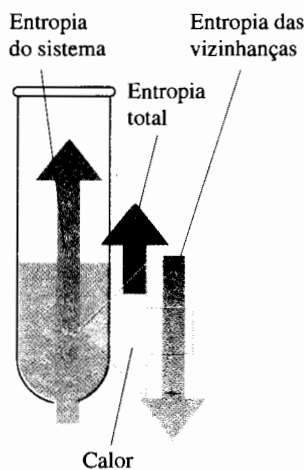



FIGURA 7.17 Em uma reação exotérmica, (a) a variação total de entropia é certamente positiva quando a entropia cresce. (b) A variação total de entropia também pode ser positiva quando a entropia do sistema diminui. A reação é espontânea em ambos casos.

A variação total é

$$\Delta S_{tot} = -217\ J{\cdot}K^{-1} + (4{,}03 \times 10^3\ J{\cdot}K^{-1}) = +3{,}81 \times 10^3\ J{\cdot}K^{-1}$$

que é positiva, portanto a reação é espontânea.

AUTOTESTE **7.12A** A formação do fluoreto de hidrogênio a partir de seus elementos em suas formas mais estáveis é espontânea a 25°C?

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\ HF(g) \qquad \Delta H° = -546{,}4\ kJ,\ \Delta S° = +14{,}1\ J{\cdot}K^{-1}$$

[***Resposta***: $\Delta S_{tot}° = +1.848\ J{\cdot}K^{-1}$; espontânea]

AUTOTESTE **7.12B** A formação do benzeno a partir de seus elementos em suas formas mais estáveis é espontânea a 25°C?

$$6\ C(s) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6\ (l) \qquad \Delta H° = +49{,}0\ kJ,\ \Delta S° = -253{,}18\ J{\cdot}K^{-1}$$

As conclusões no Exemplo 7.9 mostram porque reações exotérmicas são tão comuns. Se $\Delta H°$ tem um valor numérico muito grande, a liberação de energia como calor para as vizinhanças aumenta tanto sua entropia que domina a variação total da entropia. Então, mesmo se a entropia do sistema diminui (como na combustão do magnésio), a entropia total cresce e a reação é espontânea (Fig. 7.17).

Reações endotérmicas espontâneas foram como um quebra-cabeças para os químicos do século XIX, que acreditavam que as reações ocorriam somente na direção do decréscimo de energia do sistema. Parecia a eles que os reagentes em reações endotérmicas eram espontaneamente levados a energias maiores, como um peso que repentinamente saltasse do piso para uma mesa. Entretanto, *o critério para a espontaneidade é um aumento na entropia total, não um decréscimo na energia do sistema*. Em uma reação endotérmica, a entropia das vizinhanças certamente decresce à medida que o calor flui das vizinhanças para o sistema. Todavia, pode ainda haver um aumento total na entropia se a desordem do sistema aumenta o suficiente. Cada reação endotérmica dever ser acompanhada por um aumento da desordem do sistema se for espontânea (Fig. 7.18), mas esta limitação não se aplica às reações exotérmicas.

Considerando-se a variação total de energia, podemos delinear algumas conclusões importantes sobre os processos em curso no universo. Por exemplo, vimos na Seção 6.7 que o trabalho máximo de expansão é atingido se a expansão ocorre reversivelmente, igualando a pressão externa à pressão do sistema em cada estágio. Essa relação é sempre verdadeira: *um processo produz o máximo trabalho se ele ocorre reversivelmente*, ou seja w_{rev} é mais negativo que w_{irrev}. Entretanto, como a energia interna é uma função de estado, ΔU é a mesma para qualquer caminho entre os mesmos dois estados. Logo, como $\Delta U = q + w$, segue que q_{rev}, o calor absorvido durante o caminho reversível, precisa ser mais positivo que o q_{irrev}, o calor absorvido durante qualquer outro caminho, pois somente então as somas de q e w serão as mesmas. Se agora substituímos q_{rev} na Eq. 1 pela quantidade menor q_{irrev}, obtemos a quantidade q_{irrev}/T que é menor que q_{rev}/T e portanto menos que ΔS. Isto é, em geral,

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \tag{12}$$

com a igualdade válida para um processo reversível. Para um sistema completamente isolado como o da Figura 7.14, $q = 0$ para qualquer processo que ocorra dentro dele.

FIGURA 7.18 Uma reação endotérmica é espontânea somente se a entropia do sistema cresce suficientemente para superar a diminuição de entropia das vizinhanças.

Segue da Eq. 12 que $\Delta S \geq 0$ para qualquer um desses processos. Isto é, mostramos que *a entropia não pode diminuir em um sistema isolado*. Esse é outro enunciado da segunda lei da termodinâmica. Isto nos diz, na realidade, que, como resultado de todos os processos que ocorrem à nossa volta, a entropia do universo está crescendo continuamente.

Vamos agora considerar um sistema isolado que consiste do sistema que nos interessa e suas vizinhanças (outra vez como o da Figura 7.14). Para qualquer mudança espontânea neste sistema isolado, sabemos pela Eq. 12 que $\Delta S_{tot} > 0$. Se calculamos para um processo hipotético particular que $\Delta S_{tot} < 0$, podemos concluir que o inverso daquele processo é espontâneo.

Um processo reversível é aquele no qual $\Delta S_{tot} = 0$, o que implica que um processo reversível não é espontâneo: um processo reversível não tem tendência a ocorrer em direção alguma.

Um ponto final é que caminhos reversíveis e irreversíveis entre dois estados de um mesmo sistema deixam as vizinhanças em estados diferentes. Como a entropia é uma função de estado, o valor de ΔS, a variação de entropia do sistema, é a mesma para ambos os caminhos. Entretanto, ΔS_{tot} é diferente para os dois caminhos porque a entropia das vizinhanças muda uma quantidade diferente em cada caso. Por exemplo, a expansão isotérmica de um gás ideal sempre resulta em uma variação de entropia do sistema, dada pela Eq. 3. Entretanto, a variação de entropia das vizinhanças é diferente para os caminhos reversível e irreversível porque as vizinhanças são deixadas em diferentes estados em cada caso (Fig. 7.19). As características dos processos reversíveis e das irreversíveis estão listados na Tabela 7.4.

Um processo é espontâneo se é acompanhado por um aumento na entropia total do sistema e vizinhanças.

(a)

(b)

FIGURA 7.19 (a) Quando um processo ocorre reversivelmente — isto é, o sistema está em equilíbrio com suas vizinhanças —, a variação na entropia das vizinhanças é o negativo da variação de entropia do sistema e a mudança total é 0. (b) Para um processo irreversível entre os mesmos dois estados do sistema, o estado final das vizinhanças é diferente do estado final em (a), e a variação do sistema não é cancelada pela variação de entropia das vizinhanças. Além do mais, no total existe um aumento na entropia.

EXEMPLO 7.10 Determinando a variação total de entropia para um processo

Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} para (a) a expansão isotérmica reversível e (b) a expansão livre isotérmica irreversível (expansão contra pressão zero) de 1,00 mol de moléculas de um gás ideal de 8,00 L a 20,00 L a 292 K. Explique quaisquer diferenças entre os dois caminhos.

ESTRATÉGIA Como a entropia é uma função de estado, a variação na entropia do sistema é a mesma independente do caminho entre os dois estados, de modo que podemos usar a Eq. 3 para calcular ΔS para (a) e (b). Para a entropia das vizinhanças, necessitamos encontrar o calor transferido para as vizinhanças. Em cada caso, podemos usar o fato que $\Delta U = 0$ para uma expansão isotérmica de um gás ideal, então combinamos esta condição com $\Delta U = w + q$ e usamos a Eq. 12. As variações calculadas estão resumidas na Figura 7.20.

SOLUÇÃO (a) Para o caminho (1), a variação na entropia é

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = (1{,}00\,\text{mol})\times(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\times\ln\frac{20{,}0\ \text{L}}{8{,}00\ \text{L}}$$
$$= +7{,}6\ \text{J.K}^{-1}$$

A variação na entropia do gás é positiva, como esperado. Como $\Delta U = 0$, $q = -w$. Portanto, como o calor que flui para as vizinhanças é igual ao calor que flui para fora do sistema,

$$q_{viz} = -q = w = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

A variação da entropia das vizinhanças, Eq. 12, é portanto

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T} = -nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Essa expressão é o negativo da expressão para ΔS, então sabemos que $\Delta S_{viz} = -7{,}6$ J·K^{-1} e conseqüentemente, ΔS_{tot}=0. Este valor está em acordo com a afirmação que o processo é reversível. (b) Para o processo irreversível, ΔS é o mesmo, +7,6 J·K^{-1}. Nenhum trabalho é realizado na expansão livre (Seção 6.7), então $w = 0$. Como $\Delta U = 0$, segue que $q = 0$. Portanto, nenhum calor é transferido para as vizinhanças, e sua entropia é inalterada: $\Delta S_{viz} = 0$. A variação total na entropia é portanto $\Delta S_{tot} = +\ 7{,}6$ J·K^{-1}. O valor positivo é consistente com uma expansão irreversível.

AUTOTESTE **7.13A** Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} para (a) a expansão isotérmica reversível e (b) a expansão livre isotérmica de 1,00 mol de moléculas de um gás ideal de 10,00 atm e 0,200 L para 1,00 atm e 2,00 L a 298 K.

[***Resposta***: (a) $\Delta S_{tot} = 0$; $\Delta S = +19{,}1$ J·K^{-1}; $\Delta S_{viz} = -19{,}1$ J·K^{-1}; (b) $\Delta S_{tot} = +19{,}1$ J·K^{-1}; $\Delta S = +19{,}1$ J·K^{-1}; $\Delta S_{viz} = 0$]

TABELA 7.4 Processos reversíveis e irreversíveis*

Quando um processo é	
reversível	$\Delta S_{tot} = 0$
irreversível	$\Delta S_{tot} > 0$

* Em cada caso, $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$.

FIGURA 7.20 As variações na entropia e energia interna quando um gás ideal sofre mudanças reversíveis e irreversíveis entre os dois mesmos estados, como descrito no Exemplo 7.10.

AUTOTESTE 7.13B Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} para a compressão isotérmica reversível de 2,00 mols de moléculas de um gás ideal a 1,00 atm e 4,00 L para 20,00 atm e 0,200 L a 298 K.

7.10 O equilíbrio

Esta é uma pequena mas importantíssima seção. Quando um sistema está em **equilíbrio**, não tem tendência a mudar para direção alguma (direta ou inversa) e permanecerá nesse estado até que o sistema seja perturbado externamente. Por exemplo, quando um bloco de metal está a mesma temperatura que suas vizinhanças, está em **equilíbrio térmico** com as vizinhanças, e a energia não tem tendência a fluir como calor do ou para o bloco de metal. Quando um gás confinado em um cilindro por um pistão tem a mesma pressão que suas vizinhanças, o sistema está em **equilíbrio mecânico** com as vizinhanças, e o gás não tem tendência a expandir-se ou contrair-se (Fig. 7.21). Quando um sólido, tal como gelo, está em contato com sua forma líquida, tal como água, sob certas condições de temperatura e pressão (0°C e 1 atm para a água), os dois estados da matéria estão em **equilíbrio físico** um com o outro, e não há tendência de uma forma passar para a outra. Equilíbrios físicos, que incluem a vaporização bem como a fusão, são tratados com detalhes no Capítulo 8. Quando uma mistura reacional atinge uma certa composição, parece deter-se. Uma mistura de substâncias em **equilíbrio químico** não tem tendência para produzir mais produtos nem para voltar aos reagentes. Equilíbrios químicos são de enorme importância na química, e são tratados mais longamente nos Capítulos 9 a 12.

O aspecto comum de qualquer espécie de equilíbrio é a ausência de uma tendência a mudar a direção para a direta ou a inversa. Expresso termodinamicamente,

$$\text{No equilíbrio: } \Delta S_{tot} = 0 \qquad \textbf{(13)}$$

Se ΔS_{tot} não fosse igual a 0, a reação direta ou a inversa poderia ser espontânea. Esta condição, que $\Delta S_{tot} = 0$ para qualquer sistema em equilíbrio, é da maior importância. Por exemplo, se pudermos encontrar como a entropia varia com a composição de uma mistura reacional, então, olhando para a composição na qual $\Delta S_{tot} = 0$, seremos capazes de predizer a composição na qual a reação não tem tendência a formar mais produtos nem a se decompor em reagentes.

O critério para equilíbrio em termodinâmica é $\Delta S_{tot} = 0$.

EXEMPLO 7.11 Usando a variação total de entropia para determinar se um sistema está em equilíbrio

Vamos confirmar que gelo e água estão em equilíbrio a 0°C. Primeiro, sabemos pela Tabela 7.2 que a entropia de fusão para o processo $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$ é +22,0 J·K^{-1}·mol^{-1}; este valor é a variação de entropia para o sistema. Podemos usar a entalpia de fusão do gelo na Tabela 6.2 e a Eq. 11 para calcular que a variação de entropia das vizinhanças é

$$\Delta S_{viz} = -\frac{6{,}01 \times 10^3 \text{ J·mol}^{-1}}{273{,}15 \text{ K}} = -22{,}0 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

Portanto, a variação total na entropia por mol de H_2O que funde a 0°C é 0, e então o gelo e a água estão em equilíbrio àquela temperatura.

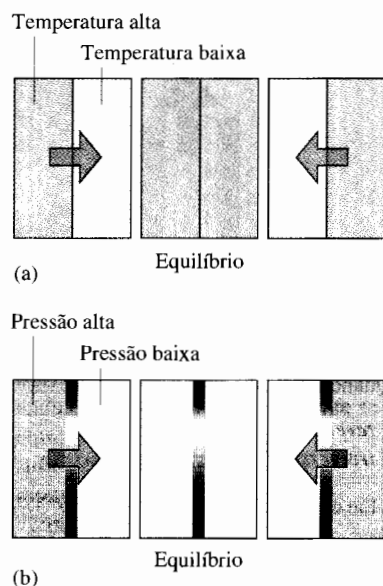



FIGURA 7.21 (a) A energia flui como calor de alta temperatura (rosa) para baixa temperatura (azul); um sistema está em equilíbrio térmico com suas vizinhanças quando as temperaturas de cada lado de uma parede condutora térmica são as mesmas (centro). (b) Um pistão move-se de uma região de alta pressão (escuro) para uma região de baixa pressão (clara); o sistema e suas vizinhanças estão em equilíbrio mecânico quando a pressão de cada lado do pistão é a mesma.

AUTOTESTE **7.14A** Confirme que a água líquida e o vapor de água estão em equilíbrio quando a temperatura é 100°C e a pressão é 1 atm. Os dados estão disponíveis nas Tabelas 6.2 e 7.3.

[***Resposta***: $\Delta S_{tot} = 0$ a 100°C.]

AUTOTESTE **7.14B** Confirme que o benzeno líquido e o vapor de benzeno estão em equilíbrio no ponto normal de ebulição do benzeno, 80,1°C, e 1 atm de pressão. A entalpia de vaporização no ponto de ebulição é 30,8 $kJ \cdot mol^{-1}$ e sua entropia de vaporização é +87,2 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Energia livre

Um dos problemas com o uso da segunda lei é que a avaliação sobre a espontaneidade de uma reação necessita de três passos. Primeiro, temos que calcular a variação de entropia do sistema usando informações como as da Tabela 7.3. Então, temos que calcular a variação de entropia das vizinhanças usando dados de entalpia como os da Tabela 6.2. Finalmente, temos que somar as duas variações e obter a variação total de entropia. Este trabalho prolongado poderia ser muito mais fácil se uma única propriedade reunisse os cálculos de entropia para o sistema e vizinhanças. Podemos tentar realizar o cálculo em um único passo, usando uma tabela simples de dados.

7.11 Olhando o sistema

A variação total de entropia, ΔS_{tot}, é a soma das variações no sistema, ΔS e suas vizinhanças, ΔS_{viz}, com $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$. Para um processo à temperatura e pressão constantes, a variação na entropia das vizinhanças é dada pela Eq. 11, $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T$. Portanto, sob estas condições,

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \tag{14}$$

Esta equação mostra como calcular a variação total de entropia usando a informação sobre o sistema sozinho. A única limitação é que a equação é válida somente sob pressão e temperatura constantes.

Para o próximo passo, introduzimos a **energia de Gibbs**, G, que é definida como

$$G = H - TS \tag{15}$$

A energia de Gibbs, G, chama-se assim por Josiah Willard Gibbs (Fig. 7.22), o físico norte-americano do século XIX, responsável por transformar a termodinâmica de uma teoria abstrata em algo de grande utilidade.

Esta quantidade, que é comumente conhecida como *energia livre*, é definida somente em termos de funções de estado, portanto G é uma função de estado. Como observamos para a entalpia, o valor absoluto de G para uma substância não é mensurável. Em toda a química, usamos somente variações de G e não seu valor absoluto; e para um processo que ocorre à temperatura constante, a variação de energia livre é

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{16}$$

Comparando-se esta expressão com a Eq. 14, vemos que, à temperatura e pressão constantes,

$$\Delta G = -T\Delta S_{tot} \tag{17}$$

O sinal menos nesta equação significa que um aumento na entropia total corresponde a uma diminuição na energia livre. Portanto, à temperatura e pressão constantes, *a direção da mudança espontânea é a direção da diminuição da energia livre* (Fig. 7.23).

A Equação 16 resume os fatores que determinam a direção da mudança espontânea à temperatura e pressão constantes: olhamos para valores de ΔH, ΔS e T que resultam em um valor negativo de ΔG (Tabela 7.5). Uma condição que pode resultar em uma ΔG negativa é um grande valor negativo de ΔH tal como para uma reação de combustão. Como vimos, um grande valor negativo de ΔH corresponde a um grande aumento na entropia das vizinhanças. Entretanto, um valor negativo de ΔG pode ocorrer mesmo se ΔH for positivo (uma reação endotérmica), desde que $T\Delta S$ seja alto e positivo. Nesse caso, já vimos que a força condutora da reação é o aumento na entropia do sistema.

FIGURA 7.22 Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

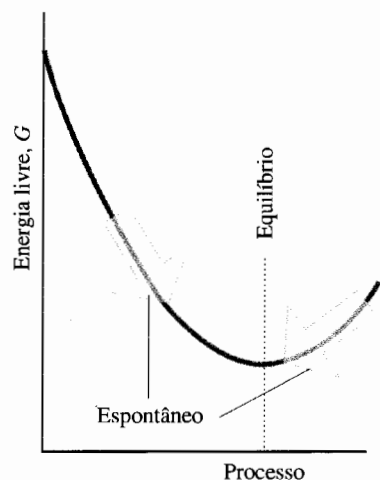



FIGURA 7.23 À pressão e temperatura constantes, a direção da mudança espontânea é a de diminuir a energia livre. O estado de equilíbrio de um sistema corresponde ao ponto mais baixo na curva.

TABELA 7.5 Fatores que favorecem a espontaneidade

Variação de entalpia	Variação de entropia	Espontâneo?
exotérmico ($\Delta H < 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, $\Delta G < 0$
exotérmico ($\Delta H < 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	sim, se $\|T\Delta S\| < \|\Delta H\|$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, se $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	não, $\Delta G > 0$

AUTOTESTE 7.15A Um processo não-espontâneo exotérmico com ΔS negativo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada?

[***Resposta***: Não.]

AUTOTESTE 7.15B Um processo não-espontâneo exotérmico com ΔS positivo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada?

Vimos que o critério para o equilíbrio é $\Delta S_{tot} = 0$. Segue da Eq. 17 que, para um processo à temperatura e pressão constantes, a condição de equilíbrio é

$$\Delta G = 0 \text{ à temperatura e pressão constantes} \quad \textbf{(18)}$$

Se, quando calculamos ΔG para um processo, tal como a conversão do gelo em água a uma temperatura particular, encontramos que $\Delta G = 0$, sabemos imediatamente que o sistema está em equilíbrio (nesse exemplo, que o gelo e a água estão em equilíbrio um com o outro). Os capítulos seguintes estão fundamentados sobre esta relação extremamente importante.

A variação de energia livre é uma medida da variação na entropia total de um sistema e suas vizinhanças à temperatura e pressão constantes; os processos espontâneos à temperatura e pressão constantes são acompanhados por uma diminuição da energia livre.

EXEMPLO 7.12 Usando a variação de energia livre para determinar a espontaneidade de um processo a uma dada temperatura

Vamos calcular a mudança na energia livre molar para o processo $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$ a (a) 10°C, e (b) 0°C, e decidir para cada temperatura se a fusão é espontânea. A entalpia de fusão é 6,01 kJ·mol⁻¹ e a entropia de fusão é +22,0 J·K⁻¹·mol⁻¹. Estes valores são quase independentes da temperatura em todo intervalo de temperatura considerado. Da Eq. 16 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), segue que

$$\text{(a) } \Delta G = 6{,}01 \text{ kJ·mol}^{-1} - \{(283 \text{ K}) \times (22{,}0 \times 10^{-3} \text{ kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\}$$
$$= 6{,}01 \text{ kJ·mol}^{-1} - 6{,}23 \text{ kJ·mol}^{-1} = -0{,}22 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\text{(b) } \Delta G = 6{,}01 \text{ kJ·mol}^{-1} - \{(273 \text{ K}) \times (22{,}0 \times 10^{-3} \text{ kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\}$$
$$= 6{,}01 \text{ kJ·mol}^{-1} - 6{,}01 \text{ kJ·mol}^{-1} = 0$$

Segue que a fusão é espontânea a 10°C, mas a 0°C, gelo e água estão em equilíbrio.

AUTOTESTE 7.16A Calcule a variação na energia livre molar para o processo $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ a (a) 95°C; (b) 105°C. A entalpia de vaporização é 40,7 kJ·mol⁻¹ e a entropia de vaporização é 109,1 J·K⁻¹·mol⁻¹. Em cada caso, indique se a vaporização poderia ser espontânea a ou não.

[***Resposta***: (a) +0,6 kJ·mol⁻¹, não-espontânea; (b) –0,5 kJ·mol⁻¹, espontânea]

AUTOTESTE 7.16B Calcule a variação na energia livre molar para o processo $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$ a (a) 350°C; (b) 370°C. A entalpia de vaporização é 59,3 kJ·mol⁻¹ e a entrópia de vaporização é 94,2 J·K⁻¹·mol⁻¹. Em cada caso, indique se a vaporização poderia ser espontânea ou não.

7.12 A energia livre de reação

A diminuição na energia livre como um indicador de mudança espontânea e $\Delta G = 0$ como critério de equilíbrio são aplicáveis a qualquer espécie de processo, desde que ocorrendo à pressão e temperatura constantes. Como as reações químicas são nosso grande interesse na química, concentraremos nossa atenção nelas e em como calcular ΔG para uma reação.

A função termodinâmica usada como critério de espontaneidade para uma reação química é a **energia livre de reação**, ΔG_r. Esta quantidade é definida como a diferença entre energias livres molares de produtos e reagentes.

$$\Delta G_r = \sum nG_m \text{ (produtos)} - \sum nG_m \text{ (reagentes)} \qquad (19)$$

onde n são os coeficientes estequiométricos na equação química. Por exemplo, para a formação da amônia, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$:

$$\Delta G_r = 2G_m(NH_3) - \{G_m(N_2) + 3G_m(H_2)\}$$

A **energia livre padrão de reação**, $\Delta G_r°$, é definida como a energia livre de reação mas em termos das energias livres padrão molares dos reagentes e produtos:

$$\Delta G_r° = \sum nG_m° \text{ (produtos)} - \sum nG_m° \text{ (reagentes)} \qquad (20)$$

Estas equações não são muito úteis na prática porque, como comentado anteriormente, não conhecemos os valores absolutos das energias livres molares das substâncias. Entretanto, podemos usar a mesma técnica usada para encontrar a entalpia-padrão de reação na Seção 6.19, na qual atribuímos a cada componente uma entalpia-padrão de formação, $\Delta H_f°$. Podemos também tabular energias livres de formação de substâncias e então usá-las para calcular $\Delta G_r°$. A **energia livre padrão de formação**, $\Delta G_f°$, de uma substância é *a energia livre padrão de reação por mol para a formação de um composto a partir de seus elementos na sua forma mais estável.* A forma mais estável de um elemento é o estado com mais baixa energia livre (Tabela 7.6). Por exemplo, a energia livre padrão de formação do gás iodeto de hidrogênio a 25°C é $\Delta G_f° = -1{,}70\ kJ\cdot mol^{-1}$. É energia livre padrão de reação para $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$. As energias livres padrão de formação dos elementos na sua forma mais estável são 0.

Energias livres padrão de formação podem ser determinadas em uma variedade de modos. O modo simples e direto é aquele de combinar os dados de entalpia e entropia das tabelas, tais como Tabelas 6.2 e 7.3. Uma lista de valores para várias substâncias comuns é dada na Tabela 7.7, e uma mais ampla aparece no Apêndice 2A.

TABELA 7.6 Exemplos das formas mais estáveis dos elementos

Elemento	Forma mais estável a 25°C e 1 bar
H_2,O_2,Cl_2,Xe	gás
Br_2, Hg	líquido
C	grafite
Na, Fe, I_2	sólido

TABELA 7.7 Energias livres padrão de formação a 25°C*

Substância	$\Delta G_f°$, kJ·mol^{-1}
Gases	
amônia, NH_3	−16,45
dióxido de carbono, CO_2	−394,4
dióxido de nitrogênio, NO_2	+51,3
água, H_2O	−228,6
Líquidos	
benzeno,C_6H_6	+124,3
etanol, C_2H_5OH	−174,8
água, H_2O	−237,1
Sólidos	
carbonato de cálcio, $CaCO_3$†	−1.128,8
cloreto de prata, AgCl	−109,8

*Valores adicionais são dados no Apêndice 2A.
†Calcita.

EXEMPLO 7.13 Calculando a energia livre padrão de formação usando dados de entalpia e entropia

Calcule a energia livre padrão de formação do HI(g) a 25°C usando sua entropia-padrão e sua entalpia-padrão de formação.

ESTRATÉGIA Primeiro, escrevemos a equação química para a formação do HI(g) e calculamos a energia livre padrão de reação usando $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$. É melhor escrever a equação com coeficiente estequiométrico igual a 1 para o composto de interesse, então $\Delta G_r° = \Delta G_f°$. A entalpia-padrão de reação é obtida a partir das entalpias-padrão de formação usando-se dados do Apêndice 2A. A entropia-padrão de reação é encontrada como mostrado no Exemplo 7.7, usando-se dados da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A. Se necessário, converta as unidades de $\Delta S_r°$ de joules para quilojoules.

SOLUÇÃO A equação química é $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$. Dos dados no Apêndice 2A, e $\Delta H_f° = 0$ para cada elemento,

$$\begin{aligned}\Delta H_r° &= \Delta H_f°(HI,g) - \{\tfrac{1}{2}\Delta H_f°(H_2,g) + \tfrac{1}{2}\Delta H_f°(I_2,s)\}\\ &= \Delta H_f°(HI,g) = +26{,}48\,kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

FIGURA 7.24 As energias livres padrão de formação dos compostos são definidas como a energia livre padrão de reação para a sua formação a partir de seus elementos. Elas representam a "altitude termodinâmica" com relação aos elementos a "nível do mar". Os valores numéricos estão em quilojoules por mol.

Dos dados no Apêndice 2A,

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= S_m^\circ(\text{HI,g}) - \{\tfrac{1}{2}S_m^\circ(\text{H}_2,\text{g}) + \tfrac{1}{2}S_m^\circ(\text{I}_2,\text{s})\\ &= 206{,}6 - \{\tfrac{1}{2}(130{,}7) + \tfrac{1}{2}(116{,}1)\}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= +83{,}2\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = +83{,}2\times10^{-3}\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Portanto, como T = 298 K (correspondendo a 25°C),

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ\\ &= 26{,}48\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \{(298\,\text{K})\times(83{,}2\times10^{-3}\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\}\\ &= +1{,}69\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

A energia livre padrão de formação do HI é portanto, +1,69 kJ·mol^{-1}, em boa concordância com os valores citados no texto. Observe que, como este valor é positivo, a formação do HI puro a partir de seus elementos é não-espontânea. HI puro tem a tendência a decompor-se em seus elementos a 25°C.

AUTOTESTE 7.17A Calcule a energia livre padrão de formação do NH_3(g) a 25°C usando entalpia de formação e entropias molares das espécies envolvidas na sua formação.

[***Resposta***: −16,5 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE 7.17B Calcule a energia livre padrão de formação do C_3H_6(g), ciclopropano, a 25°C .

A energia livre padrão de formação de um composto é uma medida de sua estabilidade em relação aos seus elementos. Se $\Delta G_f^\circ < 0$ a uma certa temperatura, o composto tem menor energia livre que seus elementos, e os elementos têm uma tendência espontânea a formar o composto nessa temperatura. Sob condições-padrão, o composto é mais estável que os seus elementos nessa temperatura (Fig. 7.24). Se $\Delta G_f^\circ > 0$, o composto tem uma energia livre maior que seus elementos e a reação inversa, a decomposição, é espontânea. No último caso, não há razão em tentar sintetizar os compostos diretamente de seus elementos àquela temperatura sob condições-padrão. Por exemplo, a energia livre padrão de formação do benzeno é +124 kJ·mol^{-1} a 25°C. Portanto, a reação 6 C(s, grafite) + 3 H_2(g) $\longrightarrow$ C_6H_6(l) (com todas as espécies em seus estados-padrão) é não-espontânea. Não existe razão para tentar fazer benzeno expondo-se o carbono ao hidrogênio a 25°C e 1 bar, porque o benzeno puro tem maior energia livre que o grafite e o hidrogênio a 1 bar. Entretanto, a reação inversa, C_6H_6(l) $\longrightarrow$ 6 C(s, grafite) + 3 H_2(g), tem $\Delta G_f^\circ = -124$ kJ·mol^{-1} e é espontânea a 25°C. Dizemos, portanto, que o benzeno é "termodinamicamente instável" com relação aos seus elementos sob condições-padrão.

Um **composto termodinamicamente estável** é um composto com energia livre padrão de formação negativa (como a água). Um **composto termodinamicamente instável** é um composto com energia livre padrão de formação positiva (como o benzeno). Tais compostos têm tendência termodinâmica de se decomporem em seus elementos. Entretanto, a tendência pode não ser observada na prática porque a decomposição pode ser muito lenta. O benzeno pode, de fato, ser guardado (estocado) infinitamente sem absolutamente decompor-se .

Substâncias que são termodinamicamente instáveis mas sobrevivem por longos períodos são chamadas de **não-lábeis** ou mesmo **inertes**. Por exemplo, o benzeno é termodinamicamente instável mas não-lábil. Substâncias que se decompõem ou reagem rapidamente são chamadas de **lábeis**. A maioria dos radicais são lábeis. É importante ter em mente a distinção entre estabilidade e labilidade:

▶▶ As velocidades de reação são discutidas no Capítulo 13.

Estável e *instável* são termos que se referem à tendência termodinâmica de uma substância em decompor-se.

Lábil, *não-lábil* e *inerte* são termos que se referem à velocidade na qual essa tendência é concretizada.

AUTOTESTE 7.18A A glicose é estável com relação aos seus elementos a 25°C e sob condições-padrão? Explique sua resposta.

[***Resposta***: Sim; para a glicose, $\Delta G_f^\circ = -910\ kJ\cdot mol^{-1}$.]

AUTOTESTE 7.18B A metilamina, CH_3NH_2, é estável com relação aos seus elementos a 25°C e sob condições-padrão? Explique sua resposta.

Assim como combinamos entalpias-padrão de formação para obter entalpias-padrão de reação, podemos combinar energias livres padrão de formação para obter energias livres padrão de reação:

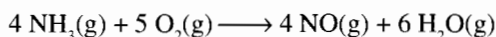
$$\Delta G_r^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ\ (\text{produtos}) - \sum n\Delta G_f^\circ\ (\text{reagentes}) \qquad (21)$$

onde n são os coeficientes estequiométricos nas equações químicas.

A energia livre padrão de formação de uma substância é a energia livre padrão de reação por mol do composto quando é formado a partir de seus elementos na sua forma mais estável. O sinal de ΔG_f° nos diz se um composto é estável ou instável com relação aos seus elementos. Energias livres padrão de formação são usadas para calcular energias livres padrão de reação usando a Eq. 21.

EXEMPLO 7.14 Usando energias livres padrão de formação para calcular energia livre padrão de reação

Para oxidação da amônia

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

temos (do Apêndice 2A)

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \{4\Delta G_f^\circ\ (NO, g) + 6\Delta G_f^\circ\ (H_2O, g)\} - \{4\Delta G_f^\circ\ (NH_3, g) + 5\Delta G_f^\circ\ (O_2, g)\}\\ &= \{4\ (+86{,}55) + 6\ (-228{,}57)\} - \{4(-16{,}45) + 0\}\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &= -959{,}42\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Podemos inferir que a combustão da amônia é espontânea a 25°C.

AUTOTESTE 7.19A Calcule a energia livre padrão de reação de $2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$ a partir das energias livres de formação.

[***Resposta***: $\Delta G_r^\circ = -514{,}38\ kJ\cdot mol^{-1}$.]

AUTOTESTE 7.17B Calcule a energia livre padrão de reação para $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(\text{glicose, s}) + 6\ O_2(g)$ a partir das energias livres de formação.

7.13 A energia livre e o trabalho não-expansivo

A variação de energia livre de um sistema é mais que apenas uma forma dissimulada da variação total de entropia do sistema e suas vizinhanças: uma vez conhecido seu valor, podemos predizer o trabalho máximo não-expansivo que um processo pode realizar à temperatura e pressão constantes. O **trabalho não-expansivo**, w_e, é qualquer tipo de trabalho diferente daquele devido a uma expansão contra uma pressão, então inclui trabalho elétrico e mecânico (como alongamento de uma mola ou o levantamento de um peso ladeira acima). O fato de o trabalho não-expansivo incluir trabalho elétrico — o trabalho de empurrar elétrons em um circuito elétrico — é a base da geração química de energia elétrica: nos dedicamos a esta idéia no Capítulo 12. Trabalho não-expansivo inclui o trabalho de contração muscular, o trabalho envolvido na ligação dos aminoácidos para formar moléculas de proteínas e o trabalho de enviar sinais nervosos através dos neurônios; então, o conhecimento das variações na energia

O subscrito e em w_e representa *extra*.

livre é fundamental para uma compreensão da **bioenergética**, o desenvolvimento e a utilização da energia nas células vivas.

O desafio que temos agora é justificar estes comentários e obter uma relação *quantitativa* entre a energia livre e o trabalho não-expansivo máximo que um sistema pode realizar.

Como fazemos isso?

Precisamos usar três definições: as versões "infinitesimais" da variação da energia livre à temperatura constante ($dG = dH - TdS$), da variação de entalpia à pressão constante ($dH = dU + PdV$) e da variação de energia interna ($dU = dw + dq$). Substituímos a segunda expressão na primeira e obtemos

$$dG = dU + PdV - TdS$$

Se então substituímos a terceira equação para dU, segue que

$$dG = dw + dq + PdV - TdS$$

As únicas limitações nesse estágio são as de temperatura e pressão constantes. Estamos interessados no trabalho máximo que um processo pode realizar, o que significa que o processo tem que ocorrer reversivelmente (reveja a Seção 6.7). Para uma mudança reversível,

$$dG = dw_{rev} + dq_{rev} + PdV - TdS$$

Podemos usar a Eq. 1, $dS = dq_{rev}/T$, e substituir dq_{rev} por TdS:

$$dG = dw_{rev} + TdS + PdV - TdS = dw_{rev} + PdV$$

Neste ponto, reconhecemos que o sistema pode fazer ambos, o trabalho expansivo e o não-expansivo. Trabalho de expansão reversível (conseguido por igualação das pressões externas e internas) é dado por $dw_{rev,\ expansão} = -PdV$ (Eq. 9 do Capítulo 6), então

$$dw_{rev} = dw_{rev,\ expansão} + dw_{rev,\ não\text{-}expansão} = -PdV + dw_{rev,\ não\text{-}expansão}$$

Essa expressão pode ser substituída na última linha da expressão para dG; os termos PdV se cancelam e ficamos com

$$dG = dw_{rev,\ não\text{-}expansão}$$

Se reconhecemos que $dw_{rev,\ não\text{-}expansão}$ é a quantidade *máxima* de trabalho não-expansivo que o sistema pode realizar (porque foi atingido reversivelmente), obtemos

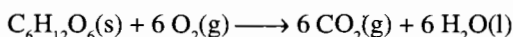
$$dG = dw_e \qquad \textbf{(22a)}$$

Quando consideramos uma mudança mensurável, esta equação fica

$$w_e = \Delta G \text{ à temperatura e pressão constantes} \qquad \textbf{(22b)}$$

A importante relação na Eq. 22 nos diz que se conhecemos a variação de energia livre de um processo que acontece à temperatura e pressão constantes, então imediatamente sabemos quanto trabalho não-expansivo pode fazer. Se $\Delta G = -100$ kJ, por exemplo, então sabemos que $w_e = -100$ kJ, o que significa — por causa do sinal negativo — que 110 kJ de energia pode deixar o sistema como trabalho não-expansivo.

Suponha que estejamos investigando um problema em bioenergética e necessitemos saber quanta energia estava disponível a partir da oxidação de 1,00 mol de $C_6H_{12}O_6$(glicose) para produzir a contração muscular. Primeiro, calculamos a energia livre padrão de reação para

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Das tabelas de energias livres padrão de formação, encontramos que $\Delta G_r° = -2.885$ kJ·mol^{-1}. Portanto o trabalho máximo não-expansivo possível de obter de 1,00 mol de $C_6H_{12}O_6(s)$ é $2{,}88 \times 10^3$ kJ. Cerca de 17 kJ de trabalho precisam ser realizados para formar um mol de ligações peptídicas (uma ligação entre aminoácidos) em uma proteína, então a oxidação de 1

mol (180 g) de glicose pode ser usada para formar cerca de 170 mols de tais ligações. Mais claramente: a oxidação de uma molécula de glicose é necessária para formar 170 ligações peptídicas. Na prática, a biossíntese ocorre indiretamente, há perdas de energia, e somente 10 de tais ligações são formadas. Uma proteína típica tem várias centenas de ligações peptídicas, então várias dezenas de moléculas de glicose precisam ser sacrificadas para construir uma molécula de proteína.

AUTOTESTE 7.20A A energia necessária para uma pessoa de massa m subir uma altura h na superfície da Terra é igual a mgh (ver Seção A). Qual é a massa mínima de sacarose que uma pessoa de massa 60 kg precisa metabolizar para ter a energia necessária para subir 3,0 m? A energia livre de combustão da sacarose é $-5.796\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

[***Resposta***: 0,10 g]

AUTOTESTE 7.20B Qual a quantidade máxima de energia elétrica por grama de hidrogênio que pode ser gerada em uma célula a combustível como a usada no ônibus espacial, na qual os gases oxigênio e hidrogênio reagem para formar água líquida?

7.14 O efeito da temperatura

Os valores de $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ não variam muito com a temperatura porque as entalpias e entropias de ambos, reagentes e produtos, são afetadas pelo aumento de temperatura. Entretanto, $\Delta G_r°$ depende da temperatura (lembre de T em $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$). Uma reação que não é espontânea a uma temperatura poderá portanto tornar-se espontânea em outra temperatura.

Para uma reação exotérmica com uma entropia de reação negativa (logo $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são negativos), a entalpia contribui em um termo negativo para $\Delta G_r°$. Entretanto, $-T\Delta S_r°$ contribui como termo positivo, e pode ser determinada a temperatura para a qual $\Delta G_r°$ torna-se positiva e a reação não é mais espontânea. Para tal reação, $\Delta G_r°$ é negativa (e a reação espontânea) a temperaturas baixas, mas pode tornar-se positiva (e a reação inversa espontânea) a temperaturas mais altas (Fig. 7.25).

A inversa é verdadeira para uma reação endotérmica ($\Delta H_r°$ positiva) com uma entropia de reação positiva. Neste caso, $\Delta G_r°$ é positiva a temperaturas baixas mas pode tornar-se negativa quando a temperatura cresce até o ponto que $T\Delta S_r°$ é maior que $\Delta H_r°$. Tal reação pode tornar-se espontânea, se $\Delta G_r°$ torna-se negativo, quando a temperatura cresce suficientemente.

Se $\Delta H_r°$ é positiva e a entropia de reação negativa, então ambos termos são positivos em $\Delta G_r°$ é positiva e o processo é não-espontâneo em todas as temperaturas. A inversa é verdadeira para uma reação para a qual $\Delta H_r°$ é negativa e a entropia de reação positiva: $\Delta G_r°$ para tal processo é negativa e o processo é espontâneo em todas as temperaturas.

A energia livre cresce com a temperatura para reações com um $\Delta S_r°$ negativa e decresce com a temperatura para reações com $\Delta S_r°$ positiva.

EXEMPLO 7.15 Estimando a temperatura mínima na qual uma reação endotérmica pode ocorrer espontaneamente

Estime a temperatura na qual é termodinamicamente possível para o carbono reduzir óxido de ferro(III) a ferro pela reação $2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(s) \longrightarrow 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$.

ESTRATÉGIA A reação torna-se espontânea quando a energia livre de reação, $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$, torna-se negativa. Uma reação endotérmica torna-se portanto espontânea em temperaturas acima das quais $\Delta G_r° = 0$; isto é, a reação torna-se espontânea para temperaturas acima das quais $\Delta H_r° - T\Delta S_r° = 0$. A energia livre de reação muda de sinal em

$$T = \frac{\Delta H_r°}{\Delta S_r°}$$

Calcule a entalpia-padrão de reação e entropia usando os dados do Apêndice 2A, assumindo que não há mudanças apreciáveis com a temperatura.

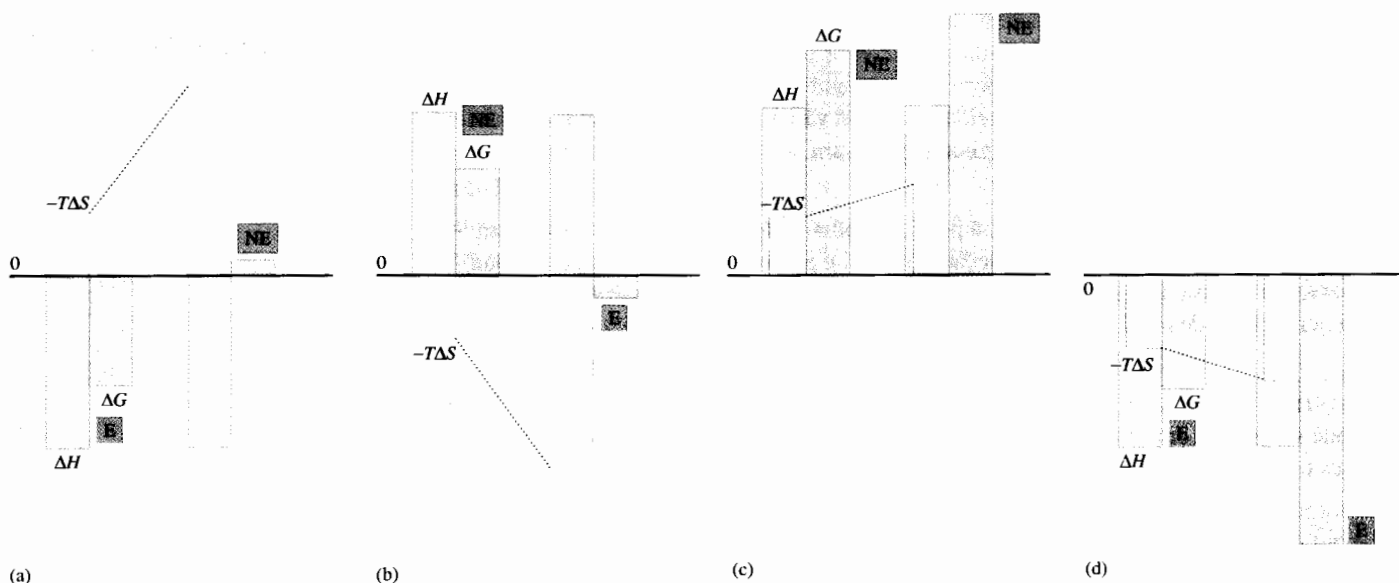



FIGURA 7.25 O efeito de um aumento na temperatura sobre a espontaneidade de uma reação. Em cada caso, E representa espontâneo, e NE, não-espontâneo. (a) Uma reação exotérmica espontânea com entropia de reação negativa pode tornar-se não-espontânea; (b) uma reação endotérmica não-espontânea com entropia de reação positiva pode tornar-se espontânea; (c) uma reação endotérmica não-espontânea com entropia de reação negativa permanece não-espontânea; (d) uma reação exotérmica espontânea com entropia de reação positiva permanece espontânea. Em cada caso, as barras à direita correspondem à maior temperatura.

SOLUÇÃO Dos dados no Apêndice 2A, e lembrando que as entalpias-padrão de formação dos elementos são 0,

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= 3\Delta H_f^\circ(CO_2, g) - 2\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3, s)\\ &= 3(-393{,}5) - 2(-824{,}4)\ \text{kJ·mol}^{-1} = +467{,}9\ \text{kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Similarmente, mas observando que as entropias-padrão molares dos elementos não são 0,

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= \{4S_m^\circ(Fe, s) + 3S_m^\circ(CO_2, g)\} - \{2S_m^\circ(Fe_2O_3, s) + 3S_m^\circ(C, s)\}\\ &= \{4(27{,}3) + 3(213{,}7)\} - \{2(87{,}4) + 3(5{,}7)\}\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\\ &= +558{,}4\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

A temperatura na qual ΔG_r° muda de positiva a negativa é

$$T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{467{,}9\times 10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{558{,}4\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}} = 838\ \text{K}$$

A temperatura mínima na qual a redução ocorre é portanto cerca de 565°C.

AUTOTESTE **7.21A** Qual é a temperatura mínima na qual a magnetita (Fe_3O_4) pode ser reduzida a ferro usando carbono (para produzir CO_2)?

[***Resposta***: 943 K]

AUTOTESTE **7.20B** Estime a temperatura na qual pode-se esperar que carbonato de magnésio se decomponha em óxido de magnésio e dióxido de carbono.

7.15 As variações de energia livre em sistemas biológicos

Muitas reações biológicas são acompanhadas por uma diminuição na entropia do sistema. Então, como elas podem ocorrer? A resposta está na luz do sol. Obtemos nossa energia, não diretamente do sol, mas de substâncias químicas — comida — que têm armazenada a energia do sol. Em cada caso, um processo bioquímico, o qual gera muita entropia quando acontece na direção espontânea, empurra outras reações na direção não-espontânea, talvez para formar uma molécula de proteína ou contribuir para a construção de uma molécula de DNA. Em outras palavras, os processos bioquímicos estão *acoplados*: um pode ser levado montanha acima na energia livre por outra reação que vai montanha abaixo. Permanecer vivo é muito parecido com o efeito de um peso pesado amarrado a outro peso por uma corda que passa por

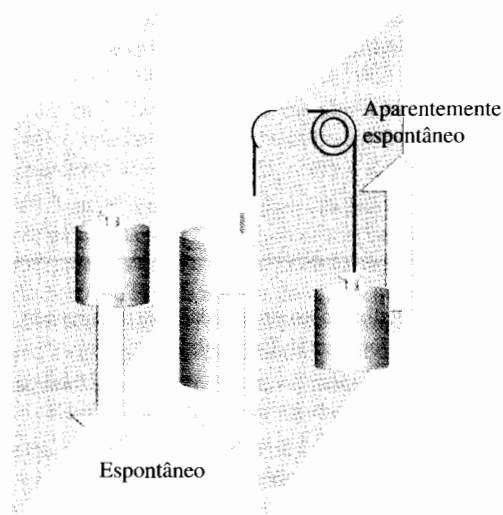
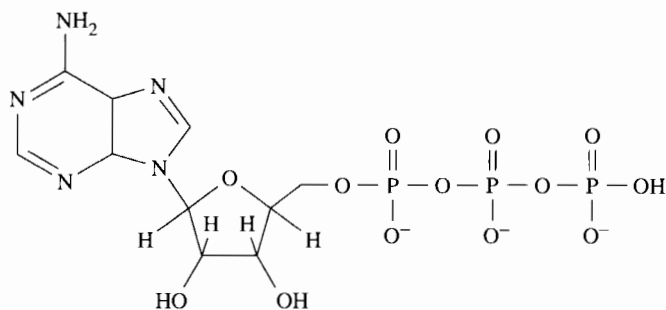
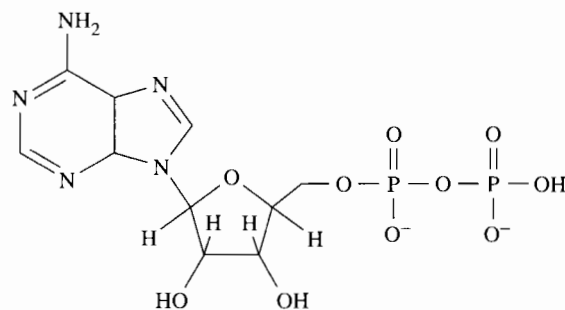



FIGURA 7.26 Um processo natural pode ser representado como uma queda de um peso (esquerda). Um peso que sobe espontaneamente pode ser encarado como um processo não-usual até que se saiba que é, de fato, parte de um processo total natural (direita). A queda natural do peso mais pesado provoca uma subida "não-natural" do peso menor.

uma roldana (Fig. 7.26). O peso mais leve não poderia subir às suas custas. Entretanto, estando conectado ao peso mais pesado que cai do outro lado da roldana, pode subir.

A hidrólise de trifosfato de adenosina, ATP (**1**), para dar difosfato de adenosina, ADP (**2**), é a reação mais freqüentemente usada pelos organismos biológicos para acoplar-se e forçar reações não-espontâneas. Esta hidrólise é a chave da reação metabólica pela qual energia livre é armazenada e usada em sistemas vivos. O valor de $\Delta G_r°$ para a hidrólise do ATP é de cerca de $-30\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Para levar ADP de volta a ATP, que envolve uma variação de energia livre de $+30\ \text{kJ·mol}^{-1}$, uma molécula de ADP e um grupo fosfato precisam estar ligados, o que se consegue por acoplamento com outra reação para a qual a energia livre seja mais negativa que $-30\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Esta é uma das razões porque temos que comer. Quando comemos alimentos contendo glicose, consumimos um combustível. Como todos os combustíveis, tem uma tendência espontânea a formar produtos. Se simplesmente queimamos glicose em um recipiente aberto, poderíamos não estar realizando trabalho senão o de empurrar a atmosfera, de modo que haveria liberação de muito calor. Entretanto, no nosso corpo, a "combustão" é uma versão altamente controlada e sofisticada da queima. Em tal reação controlada, o trabalho que o processo pode fazer aproxima-se de $2.500\ \text{kJ·mol}^{-1}$, que é suficiente para recarregar cerca de 80 mols de moléculas de ADP. As células humanas são como usinas de energia pequenas e eficientes.

Quando morremos, não mais ingerimos a luz do sol de segunda mão armazenada nas moléculas de carboidratos, proteínas e gorduras. Agora a direção natural das mudanças torna-se dominante e nossas intrincadas moléculas começam a decompor-se no lodo e lama que conseguimos evitar transformarmo-nos durante nossas vidas. A vida é uma constante batalha para gerar suficiente entropia em nossas vizinhanças para seguir construindo e mantendo nossos complexos interiores. De repente, quando a batalha pára, paramos de gerar essa entropia externa, e nossos corpos morrem.

1 Trifosfato de adenosina, ATP

2 Difosfato de adenosina, ADP

Reações que são não-espontâneas podem acontecer se estiverem acopladas a outras reações espontâneas. Este acoplamento é usado extensivamente nos sistemas biológicos.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Calcular a variação de entropia de uma transferência de calor reversível, Exemplo 7.1.

2 Calcular a variação de entropia devido a um aumento na temperatura, Exemplo 7.2.

3 Determinar a variação de entropia para uma expansão ou compressão isotérmica de um gás ideal, Exemplo 7.3.

4 Determinar a variação de entropia de uma amostra de um gás ideal quando sua pressão é alterada isotermicamente, Seção 7.3.

5 Calcular a entropia-padrão para uma mudança de fase, Exemplo 7.4.

6 Usar a fórmula de Boltzmann para calcular e interpretar a entropia de uma substância, Exemplos 7.5 e 7.6.

7 Predizer qual, de dois sistemas, tem a maior entropia, dadas suas composições e condições, Autoteste 7.9.

8 Calcular a entropia-padrão de reação a partir das entropias-padrão molares, Exemplo 7.7.

9 Estimar a variação de entropia das vizinhanças devido à transferência de calor à pressão e temperatura constantes, Exemplo 7.8.

10 Predizer a espontaneidade de uma reação a partir da variação de entropia total, Exemplo 7.9.

11 Determinar a variação de entropia total para um processo, Exemplo 7.10.

12 Usar a variação de entropia total para determinar se um sistema está em equilíbrio, Exemplo 7.11.

13 Usar a variação da energia livre para determinar a espontaneidade de um processo a uma dada temperatura, Exemplo 7.12.

14 Calcular a energia livre padrão de formação usando os dados de entalpia e entropia, Exemplo 7.13.

15 Calcular a energia livre padrão de reação usando as energias livres padrão de formação, Exemplo 7.14.

16 Estimar o trabalho não-expansivo máximo que pode ser realizado por um processo, Autoteste 7.20.

17 Predizer a temperatura mínima na qual um processo endotérmico pode ocorrer espontaneamente, Exemplo 7.15.

EXERCÍCIOS

A entropia e a desordem

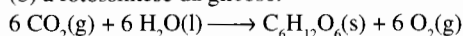
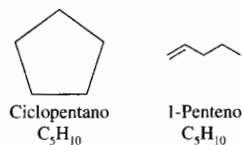
7.1 Qual substância em cada par tem maior entropia molar a 298 K: (a) HBr(g), HF(g); (b) NH_3(g), Ne(g); (c) I_2(s), I_2(l); (d) 1,0 mol de Ar(g) a 1,00 atm ou 1,00 mol de Ar(g) a 2,00 atm?

7.2 Qual substância em cada par tem maior entropia molar? Assuma que a temperatura é 298 K a menos que outra esteja especificada. (a) CH_4(g), C_3H_8 (g); (b) KCl(aq), KCl(s); (c) He(g), Kr(g); (d) O_2(g) a 273 K e 1,00 atm, O_2(g) a 450 K e 1,00 atm.

7.3 Liste as seguintes substâncias em ordem de entropia molar crescente a 298 K: H_2O(l), H_2O(g), H_2O(s), C(s). Explique seu raciocínio.

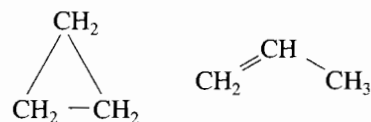
7.4 Liste as seguintes substâncias em ordem crescente de entropia molar a 298 K: CO_2(g), Ar(g), H_2O(l), Ne(g). Explique seu raciocínio.

7.5 Sem realizar cálculos, diga se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada um dos seguintes processos:
(a) oxidação do nitrogênio: $N_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$;
(b) a sublimação do gelo seco: $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g)$;
(c) o resfriamento da água de 50°C a 4°C. Explique seu raciocínio.

7.6 Sem realizar cálculos, diga se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada um dos seguintes processos:
(a) a dissolução de sal de cozinha: $NaCl(s) \longrightarrow NaCl(aq)$;
(b) a fotossíntese da glicose:
$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g)$
(c) a evaporação da água de roupas úmidas.
Explique seu raciocínio.

7.7 Quais dos seguintes pares de substâncias esperamos que tenha maior entropia-padrão molar a 298 K? Explique seu raciocínio.
(a) iodo ou bromo; (b) os dois líquidos,

(c) eteno (também conhecido como etileno) ou uma massa equivalente de polietileno, uma substância criada pela polimerização do etileno.

7.8 Para quais dos seguintes pares de substâncias esperamos que tenha maior entropia-padrão molar a 298 K em seus estados-padrão: (a) H_2O ou H_2S; (b) CH_4 ou C_2H_6; (c) os gases ciclopropano ou propeno (também conhecido como propileno):

CH_2
$CH_2 - CH_2$

$CH_2{=}CH{-}CH_3$

7.9 Use os dados da Tabela 6.2 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia para (a) o congelamento de 1,00 mol de H_2O a 0°C; (b) a vaporização de 50,0 g de etanol, C_2H_5OH, a 351,5 K.

7.10 Use dados da Tabela 6.2 ou da Tabela 7.1 para calcular a variação de entropia para (a) a vaporização de 1,00 mol de H_2O a 100°C e 1 atm; (b) o congelamento de 3,33 g de NH_3 a 195,4 K.

7.11 Use dados da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação na entropia-padrão para cada uma das seguintes reações a 25°C. Para cada reação, interprete o sinal e a grandeza da variação na entropia: (a) a formação de 1 mol de $H_2O(l)$ a partir dos elementos no seu estado mais estável a 298 K (também a combustão do hidrogênio); (b) a oxidação de 1 mol de CO(g) a dióxido de carbono; (c) a decomposição de 1 mol de $CaCO_3(s)$, como calcita, dióxido de carbono gasoso e óxido de cálcio sólido; (d) a seguinte reação de perclorato de potássio: $4\ KClO_3(s) \longrightarrow 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$.

7.12 Use dados da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação na entropia-padrão para cada uma das seguintes reações a 25°C. Para cada reação, interprete o sinal e a grandeza da entropia de reação:
(a) a síntese do dissulfeto de carbono a partir de gás natural(metano):
$CH_4(g) + 4\ S(s, \text{rômbico}) \longrightarrow CS_2(l) + 2\ H_2S(g)$
(b) a produção de acetileno a partir de carbeto de cálcio e água:
$CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$
(c) a oxidação da amônia, que é o primeiro passo na produção comercial do óxido nítrico:
$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$
(d) a síntese industrial de uréia, um fertilizante usual:
$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$

7.13 Assumindo que a capacidade calorífica de um gás ideal é constante com a temperatura, calcule a variação de entropia associada com o aumento de temperatura reversivelmente de 1,0 mol de um gás monoatômico ideal de 55,7°C a 135,4°C (a) à pressão constante e (b) a volume constante.

7.14 Assumindo que a capacidade calorífica de um gás ideal é constante com a temperatura, calcule a variação de entropia associada com o abaixamento de temperatura reversivelmente de 1,47 mol de um gás monoatômico de 99,32°C para –78,54°C (a) à pressão constante e (b) a volume constante.

7.15 Calcule a variação de entropia associada com uma expansão isotérmica reversível de 9,73 mols de um gás monoatômico ideal de um volume de 3,358 L a 9,645 L.

7.16 Calcule a variação de entropia associada com uma compressão isotérmica reversível de 5,45 mols de um gás monoatômico ideal de uma pressão de 10,75 atm até 20,80 atm.

7.17 Para quais dos monocristais você esperaria maior entropia molar em $T = 0$, CH_4 ou CH_3D (metano no qual um átomo de hidrogênio foi substituído por deutério)? Por quê?

7.18 Com base nas estruturas previstas para cada uma das seguintes moléculas, prediga para qual delas seria mais provável ter uma entropia residual em sua forma cristalina em $T = 0$: (a) CO_2; (b) NO; (c) N_2O; (d) Cl_2.

7.19 (a) Usando dados fornecidos no Apêndice 2A, estime o ponto de ebulição do etanal, $CH_3CHO(l)$. (b) Nas fontes de referência-padrão, encontre o ponto de ebulição real do etanal. (c) Qual é a diferença entre estes valores? (d) O que origina esta diferença?

7.20 (a) Usando dados fornecidos no Apêndice 2A, estime o ponto de ebulição do $Br_2(l)$. (b) Das fontes de referência-padrão, encontre o ponto de ebulição real do bromo. (c) Qual é a diferença destes valores?

7.21 (a) Usando a regra de Trouton, estime o ponto de ebulição do dimetil éter, CH_3OCH_3, dado que $\Delta H_{vap}° = 21,51\ kJ \cdot mol^{-1}$. (b) Usando fontes disponíveis de referência em sua biblioteca, encontre o ponto de ebulição real do dimetil éter e compare esse valor com o obtido usando a regra de Trouton.

7.22 (a) Usando a regra de Trouton, estime o ponto de ebulição do cloroetano, CH_3CH_2Cl, dado que $\Delta H_{vap}° = 25\ kJ \cdot mol^{-1}$. (b) Usando fontes disponíveis de referência em sua biblioteca, encontre o ponto de ebulição real do cloroetano e compare este valor com o obtido usando a regra de Trouton.

A mudança espontânea

7.23 Inicialmente, uma amostra de um gás ideal a 323 K tem um volume de 2,59 L e exerce uma pressão de 3,67 atm. É permitido ao gás expandir-se a um volume final de 8,89 L via dois caminhos: (a) expansão isotérmica reversível e (b) expansão livre isotérmica irreversível. Calcule ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{viz} para ambos caminhos.

7.24 Inicialmente, uma amostra de um gás ideal a 211 K tem um volume de 10,37 L e exerce uma pressão de 0,5249 atm. É permitido ao gás expandir-se a um volume final de 24,35 L via dois caminhos: (a) expansão isotérmica reversível e (b) expansão livre isotérmica irreversível. Calcule ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{viz} para ambos caminhos.

7.25 Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando (a) 1 mJ é liberado para as vizinhanças a 2×10^{-7} K; (b) 1 J, a energia de uma única batida de coração, é liberada para as vizinhanças a 37°C (temperatura normal do corpo); (c) 20 J, a energia liberada quando 1,0 mol de He congela a 3,5 K, é absorvido pelas vizinhanças.

7.26 Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando (a) 120 kJ são liberados para as vizinhanças a 25°C; (b) 120 kJ são liberados para as vizinhanças a 100°C; (c) 100 J são absorvidos das vizinhanças a 50°C.

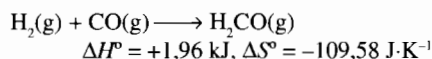
7.27 Um corpo humano gera calor a uma velocidade de cerca de 100 W ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$). (a) A que velocidade seu corpo gera entropia para as vizinhanças, estando a 20°C? (b) Quanta entropia você gera no decorrer do dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor se você estivesse em uma sala mantida a 30°C? Explique sua resposta.

7.28 Um aquecedor elétrico consome 2 kW ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$). (a) A que velocidade gera entropia em uma sala mantida a 28°C? (b) Quanta entropia gera no decorrer de um dia? (c) A entropia gerada poderia ser maior ou menor se a sala fosse mantida a 25°C? Explique sua resposta.

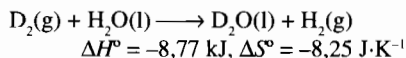
7.29 (a) Calcule a variação de entropia de um bloco de cobre a 25°C que absorve 5 J de energia de um aquecedor. (b) Se o bloco de cobre estiver a 100°C e absorver 5 J de energia do aquecedor, qual seria a variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

7.30 (a) Calcule a variação na entropia de 1,0 L de água a 0°C quando absorve 500 J de energia de um aquecedor. (b) Se 1,0 L de água está a 99°C, qual é sua variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

7.31 Considere a reação para a produção de formaldeído:

$$H_2(g) + CO(g) \longrightarrow H_2CO(g)$$
$$\Delta H° = +1,96\ kJ,\ \Delta S° = -109,58\ J \cdot K^{-1}$$

Calcule a variação de entropia das vizinhanças e prediga se a reação é espontânea a 25°C.

7.32 Considere a reação na qual deutério troca com hidrogênio comum na água:

$$D_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow D_2O(l) + H_2(g)$$
$$\Delta H° = -8{,}77\ kJ,\ \Delta S° = -8{,}25\ J{\cdot}K^{-1}$$

Calcule a variação de entropia das vizinhanças e prediga se a reação é espontânea a 25°C.

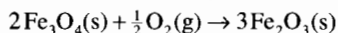
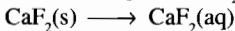
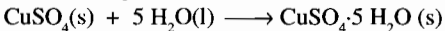
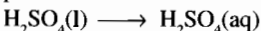
7.33 Por que existem tantas reações exotérmicas espontâneas?

7.34 Explique como uma reação endotérmica pode ser espontânea.

A energia livre

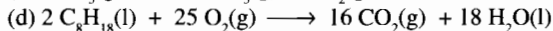
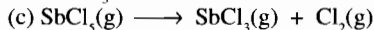
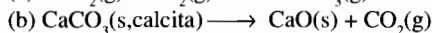
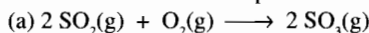
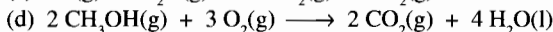
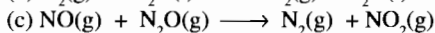
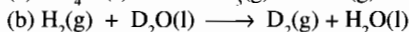
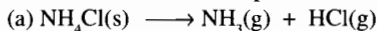
7.35 Use a informação da Tabela 6.2 para calcular a variação de entropia nas vizinhanças e no sistema para (a) a vaporização de 1,00 mol de CH_4 em seu ponto normal de ebulição; (b) a fusão de 1,00 mol de C_2H_5OH em seu ponto normal de fusão; (c) o congelamento de 1,00 mol de C_2H_5OH em seu ponto normal de congelamento.

7.36 Use a informação da Tabela 6.2 para calcular a variação de entropia nas vizinhanças e no sistema para (a) a fusão de 1,00 mol de NH_3 em seu ponto normal de fusão; (b) o congelamento de 1,00 mol de CH_3OH em seu ponto normal de congelamento; (c) a vaporização de 1,00 mol de H_2O em seu ponto normal de ebulição.

7.37 Calcule a entalpia-padrão de reação, a entropia e a energia livre para cada reação usando o Apêndice 2A. Para cada caso, confirme se o valor obtido das energias livres de formação são os mesmos que os obtidos a 298 K usando a relação $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$:
(a) a oxidação da magnetita a hematita:
$2\,Fe_3O_4(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 3\,Fe_2O_3(s)$
(b) a dissolução de CaF_2 em água:
$CaF_2(s) \longrightarrow CaF_2(aq)$
(c) a dimerização do radical NO_2:
$2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$

7.38 Calcule a entalpia-padrão de reação, a entropia e a energia livre para cada reação usando dados do Apêndice 2A. Para cada caso, confirme se o valor obtido das energias de formação são os mesmos que os obtidos a 298 K usando a relação $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$:
(a) a hidratação do sulfato de cobre:
$CuSO_4(s) + 5\,H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4{\cdot}5\,H_2O\,(s)$
(b) a reação de $H_2SO_4(l)$, uma agente desidratante efetivo, com água para formar ácido sulfúrico aquoso:
$H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$
(c) a reação de óxido de cálcio com água para formar hidróxido de cálcio: $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$
(d) Para qual dos reagentes precedentes você poderia esperar uma remoção mais efetiva da água de uma substância?

7.39 Escreva uma equação química para a reação de formação e então calcule a energia livre padrão de formação de cada um dos seguintes compostos usando as entalpia de formação e as entropias-padrão molares, usando $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$: (a) $NH_3(g)$; (b) $H_2O(g)$; (c) $CO(g)$; (d) $NO_2(g)$.

7.40 Escreva uma equação química para a reação de formação e então calcule a energia livre padrão de formação de cada um dos seguintes compostos usando as entalpia de formação e as entropias-padrão molares, usando $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$: (a) $SO_3(g)$; (b) $C_6H_6(l)$; (c) $C_2H_5OH(l)$; (d) $CaCO_3$(s, calcita).

7.41 Use as energias livres padrão de formação do Apêndice 2A para calcular a energia livre padrão de cada uma das seguintes reações a 25°C. Comente sobre a espontaneidade de cada reação a 25°C.
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$
(b) $CaCO_3$(s,calcita) $\longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(c) $SbCl_5(g) \longrightarrow SbCl_3(g) + Cl_2(g)$
(d) $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$

7.42 Use as energias livres padrão de formação do Apêndice 2A para calcular a energia livre padrão de cada uma das seguintes reações a 25°C. Comente sobre a espontaneidade de cada reação a 25°C.
(a) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
(b) $H_2(g) + D_2O(l) \longrightarrow D_2(g) + H_2O(l)$
(c) $NO(g) + N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$
(d) $2\,CH_3OH(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$

7.43 Determine quais dos seguintes compostos são estáveis com respeito à decomposição em seus elementos a 25°C (ver Apêndice 2A): (a) $PCl_5(g)$; (b) $HCN(g)$; (c) $NO(g)$; (d) $SO_2(g)$.

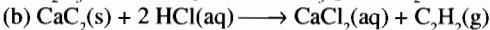
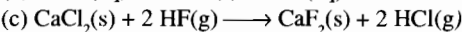
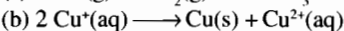
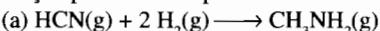
7.44 Determine quais dos seguintes compostos são estáveis com respeito à decomposição em seus elementos a 25°C (ver Apêndice 2A): (a) $CuO(s)$; (b) $C_6H_{12}(l)$, ciclohexano; (c) $PCl_3(g)$; (d) $N_2H_4(l)$.

7.45 Quais dos seguintes compostos se torna menos estável com relação aos elementos conforme aumenta a temperatura: (a) $PCl_5(g)$; (b) $HCN(g)$; (c) $NO(g)$; (d) $SO_2(g)$?

7.46 Quais dos seguintes compostos se torna menos estável com relação aos elementos conforme aumenta a temperatura: (a) $CuO(s)$; (b) $C_6H_{12}(l)$, ciclohexano; (c) $PCl_3(g)$; (d) $N_2H_4(l)$.

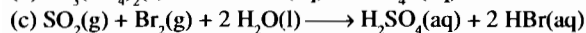
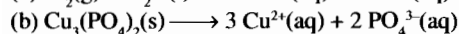
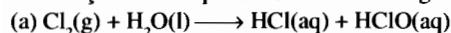
7.47 O cloreto de potássio tem uma tendência termodinâmica a se decompor em perclorato de potássio e cloreto de potássio a 25°C? Esta tendência seria mais forte em temperatura maior ou menor?

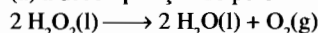
7.48 O metanol tem tendência termodinâmica a se decompor em monóxido de carbono e hidrogênio a 25°C? Esta tendência seria mais forte em temperatura maior ou menor?

7.49 Assumindo que $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são constantes com a temperatura, use os dados disponíveis no Apêndice 2A para calcular $\Delta G_r°$, para as seguintes reações a 80°C. Em que intervalo de temperatura cada reação poderia ser espontânea?
(a) $B_2O_3(s) + 6\,HF(g) \longrightarrow 2\,BF_3(g) + 3\,H_2O(l)$
(b) $CaC_2(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + C_2H_2(g)$
(c) C(s, grafite) $\longrightarrow$ C(s, diamante)

7.50 Assumindo que $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são constantes com a temperatura, use os dados disponíveis no Apêndice 2A para calcular $\Delta G_r°$ para as seguintes reações a 50°C. Em que intervalo de temperatura cada reação poderia ser espontânea?
(a) $HCN(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3NH_2(g)$
(b) $2\,Cu^+(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$
(c) $CaCl_2(s) + 2\,HF(g) \longrightarrow CaF_2(s) + 2\,HCl(g)$

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

7.51 A entropia-padrão molar do Cl(g) é 165,2 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e do $Cl_2(g)$ é 223,07 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Sugira uma razão pela qual a entropia-padrão molar de moléculas diatômicas é maior que a dos átomos a 25°C.

7.52 Explique por que a entropia-padrão molar do benzeno é menor que a do ciclohexano. Ambas as moléculas são líquidos em seus estados-padrão.

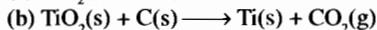
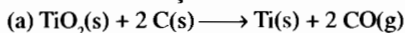
7.53 Sem realizar cálculos, prediga se ocorre um aumento ou diminuição de entropia em cada um dos seguintes processos:
(a) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$
(b) $Cu_3(PO_4)_2(s) \longrightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$
(c) $SO_2(g) + Br_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ HBr(aq)$

7.54 Sem realizar cálculos, prediga se ocorre um aumento ou diminuição de entropia em cada um dos seguintes processos:
(a) combustão do metano; (b) formação do estado-padrão do dióxido de carbono; (c) o enrolamento de duas fitas de DNA para formar uma dupla hélice.

7.55 Calcule a entropia-padrão de reação, a entalpia e a energia livre para cada uma das seguintes reações usando os dados encontrados no Apêndice 2A:
(a) a decomposição do peróxido de hidrogênio:
$2\ H_2O_2(l) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$
(b) a preparação de ácido hidrofluorídrico a partir de flúor e água:
$2\ F_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ HF(aq) + O_2(g)$

7.56 Calcule a entropia-padrão de reação, a entalpia e a energia livre para cada uma das seguintes reações usando os dados encontrados no Apêndice 2A:
(a) a produção de "gás de síntese", um combustível industrial de baixa qualidade: $CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$
(b) a decomposição térmica do nitrato de amônia: $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$

7.57 A entropia de vaporização do benzeno é aproximadamente 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. (a) Estime a entalpia de vaporização do benzeno em seu ponto normal de ebulição de 80°C. (b) Qual é a variação de entropia das vizinhanças quando 10 g de benzeno, C_6H_6, vaporizam em seu ponto normal de ebulição?

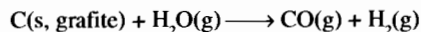
7.58 A entropia de vaporização da acetona é aproximadamente 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. (a) Estime a entalpia de vaporização da acetona em seu ponto normal de ebulição de 56,2°C. (b) Qual é a variação de entropia das vizinhanças quando 10 g de acetona, CH_3COCH_3, condensam em seu ponto normal de ebulição?

7.59 Considere as entalpias de fusão e os pontos de fusão dos seguintes elementos: Pb, 5,10 $kJ \cdot mol^{-1}$, 327°C; Hg, 2,29 $kJ \cdot mol^{-1}$, −39°C; Na, 2,64 $kJ \cdot mol^{-1}$, 98°C. Fornecidos estes dados, pode-se obter uma relação similar à regra de Trouton para a entropia de fusão de elementos metálicos?

7.60 Determine se o dióxido de titânio pode ser reduzido pelo carbono a 1.000 K nas reações:
(a) $TiO_2(s) + 2\ C(s) \longrightarrow Ti(s) + 2\ CO(g)$
(b) $TiO_2(s) + C(s) \longrightarrow Ti(s) + CO_2(g)$
dado que a 1.000 K, ΔG_f° (CO, g) = −200 $kJ \cdot mol^{-1}$,
ΔG_f° (CO_2, g) = −396 $kJ \cdot mol^{-1}$, e ΔG_f° (TiO_2, s) = −762 $kJ \cdot mol^{-1}$.

7.61 A reação $4\ Fe_3O_4(s) + O_2(g) \longrightarrow 6\ Fe_2O_3(s)$ é espontânea a 25°C?

7.62 Para a reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g)$ a 25°C, $\Delta G_r^\circ = -37{,}2$ $kJ \cdot mol^{-1}$ e $\Delta H_r^\circ = -87{,}9$ $kJ \cdot mol^{-1}$. (a) Calcule ΔS_r° para a reação a 25°C. (b) O sinal da variação de entropia concorda com suas expectativas? Explique.

7.63 A reação para a produção do combustível sintético "gás de água" a partir do carvão é

$$C(s, \text{grafite}) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

(a) Calcule a energia livre padrão de reação a 25°C. (b) Assumindo que ΔH_r° e ΔS_r° não são afetados por mudanças de temperatura, calcule a temperatura na qual $\Delta G_r^\circ = 0$

7.64 (a) Calcule ΔH_r° e ΔS_r° a 25°C para a reação $C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$. (b) Calcule a energia livre padrão de reação usando as equação $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$. (c) Interprete os valores calculados para ΔH_r° e ΔS_r°. (d) Assumindo que ΔH_r° e ΔS_r° não são afetados por variações na temperatura, determine a temperatura na qual $\Delta G_r^\circ = 0$. (e) Qual é a importância desta temperatura?

7.65 Um sistema sofre um processo de dois passos. No passo 1, absorve 50 J de calor a volume constante. No passo 2, libera 5 J de calor à pressão constante de 1 atm e volta ao seu estado original. Encontre a variação no volume do sistema durante o segundo passo e identifique se foi uma expansão ou uma compressão.

7.66 (a) Calcule o trabalho que deve ser realizado à temperatura e pressão padrão contra a atmosfera para a expansão dos produtos gasosos na combustão de 2,00 mols de $C_6H_6(l)$ resultando em dióxido de carbono e vapor de água. (b) Usando dados do Apêndice 2A, calcule a entalpia-padrão da reação. (c) Calcule a variação na energia interna, ΔU°, do sistema.

7.67 O nitrato de potássio se dissolve facilmente em água e sua entalpia de solução é +34,9 $kJ \cdot mol^{-1}$. (a) Como a entalpia de solução favorece ou não o processo de dissolução? (b) A variação de entropia do sistema é positiva ou negativa quando o sal se dissolve? (c) A variação de entropia do sistema é principalmente resultado de mudanças na desordem posicional ou do movimento térmico? (d) A variação de entropia das vizinhanças é principalmente resultado de mudanças na desordem posicional ou do movimento térmico? (e) Qual é a força responsável pela dissolução de KNO_3?

7.68 Explique por que cada uma das seguintes afirmações é falsa:
(a) Reações com energias livres de reação negativas ocorrem espontanea e rapidamente. (b) Para cada amostra de um elemento puro, independente de seu estado físico, foi definida uma energia livre de formação igual a 0. (c) Uma reação exotérmica que produz mais mols de gás que as que são consumidas tem uma energia livre padrão de reação positiva.

7.69 Considere a conversão de grafite a diamante, que é importante não somente porque o diamante é uma pedra preciosa, mas também porque é muito duro e serve como material de revestimento para prolongar a vida das brocas e outros objetos de corte. Usando dados do Apêndice 2A, calcule a entalpia-padrão, a entropia e a energia livre para a conversão do grafite a diamante. Analise os sinais dos calores que você obteve com base no que você sabe sobre estruturas de diamante e grafite.

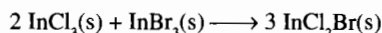
7.70 De acordo com as teorias atuais de evolução biológica, os aminoácidos e os ácidos nucleicos complexos foram produzidos a partir de reações que ocorriam aleatoriamente, que envolviam compostos que, imagina-se, estavam presentes nos primórdios da

atmosfera da Terra. Essas moléculas simples agruparam-se em moléculas mais e mais complexas, tais como DNA e RNA. Esse processo é consistente com a segunda lei da termodinâmica? Discuta.

7.71 Alguns valores para $S°$ no Apêndice 2A são números negativos. O que é comum a essas espécies e por que a entropia deveria ser um valor negativo?

7.72 Ácido acético, $CH_3COOH(l)$ pode ser produzido de (a) a reação de metanol com monóxido de carbono; (b) a oxidação do etanol; (c) a reação do dióxido de carbono com metano. Escreva equações balanceadas para cada processo. Faça uma análise termodinâmica das três possibilidades e decida qual você esperaria que fosse mais fácil realizar.

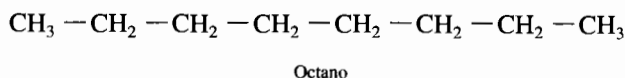
7.73 Considere a reação do $InCl_3$ com $InBr_3$ para formar $InCl_2Br$:

$$2\,InCl_3(s) + InBr_3(s) \longrightarrow 3\,InCl_2Br(s)$$

Sem realizar cálculos, prediga se $\Delta G_r°$ para a reação deveria ser positivo ou negativo. Explique seu raciocínio.

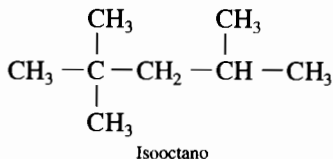
7.74 Os principais usos da amônia são em produção de fertilizantes, de plásticos e de explosivos. (a) Escreva a equação balanceada para a produção de 1 mol de $NH_3(g)$ a partir de nitrogênio e hidrogênio. (b) Calcule a entalpia-padrão e a variação de entropia dessa reação a 298 K. (c) Calcule a energia livre padrão dessa reação a 150 K, 298 K e 350 K, assumindo que $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são constantes com a temperatura. (d) A síntese de amônia à temperatura ambiente é lenta. Seria uma boa idéia aumentar a temperatura para aumentar a velocidade da reação? Explique.

7.75 (a) Usando valores encontrados no Apêndice 2A, calcule a energia livre padrão para a vaporiação da água a 25,0°C, 100,0°C e 150°C. (b) Qual deveria ser o valor a 100°C? (c) Por que existe esta discrepância?

7.76 Octano, C_8H_8, um hidrocarboneto presente na gasolina, tem moléculas que consistem de cadeias longas e flexíveis.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Octano

Ele não queima de modo muito suave nos motores de automóveis, causando um barulho conhecido como "batida". O isooctano, um isômero do octano ramificado e menos flexível, com o nome formal de 2,2,4-trimetilpentano, queima mais suavemente.

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

Isooctano

A qualidade do octano em relação ao isooctano é 100, sendo a do octano próxima a zero. Para melhorar a qualidade da gasolina com octano, uma parte do octano é convertida em isooctano. (a) Calcule as variações de entropia, de entalpia e a variação na enenrgia livre que acompanham a conversão do octano em isooctano. (b) Qual hidrocarboneto é termodinamicamente favorecido? (c) A entalpia específica (a entalpia de combustão por grama de substância) do hidrocarboneto é aumentada ou diminuída durante a conversão? (d) Interprete a variação na entropia em termos da estrutura molecular e liberdade de movimento.

Composto	$\Delta H_f°$, $kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta G_f°$, $kJ\cdot mol^{-1}$	$S_m°$, $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
octano	−208,2	+16,7	+467,2
isooctano	−225,0	+12,8	+423,0

7.77 Uma técnica que é usada para superar condições termodinâmicas desfavoráveis de uma reação é acoplar aquela reação com outro processo que é termodinamicamente favorável. Por exemplo, a desidrogenação do ciclohexano para formar benzeno e gás hidrogênio é não-espontânea. Mostre que, quando outra molécula, tal como eteno, está presente para atuar com um receptor de hidrogênio (isto é, o eteno reage com o hidrogênio produzido para formar etano), o processo pode acontecer espontaneamente.

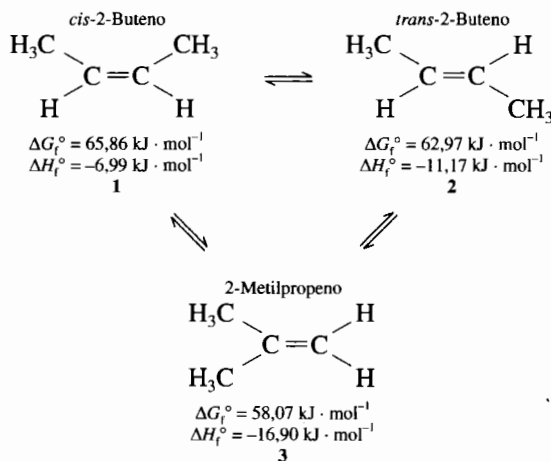
7.78 Adenosina trifosfato (ATP) é uma molécula extremamente importante em sistemas biológicos. Consulte fontes de referência padrão em sua biblioteca para determinar como esta molécula é usada na transferência de energia para facilitar processos não-espontâneos necessários para a vida.

7.79 Existem três alcenos isoméricos que tem fórmula C_4H_8:

cis-2-Buteno: $H_3C(H)C=C(H)CH_3$
$\Delta G_f° = 65,86\ kJ\cdot mol^{-1}$
$\Delta H_f° = -6,99\ kJ\cdot mol^{-1}$
1

trans-2-Buteno: $H_3C(H)C=C(H)CH_3$
$\Delta G_f° = 62,97\ kJ\cdot mol^{-1}$
$\Delta H_f° = -11,17\ kJ\cdot mol^{-1}$
2

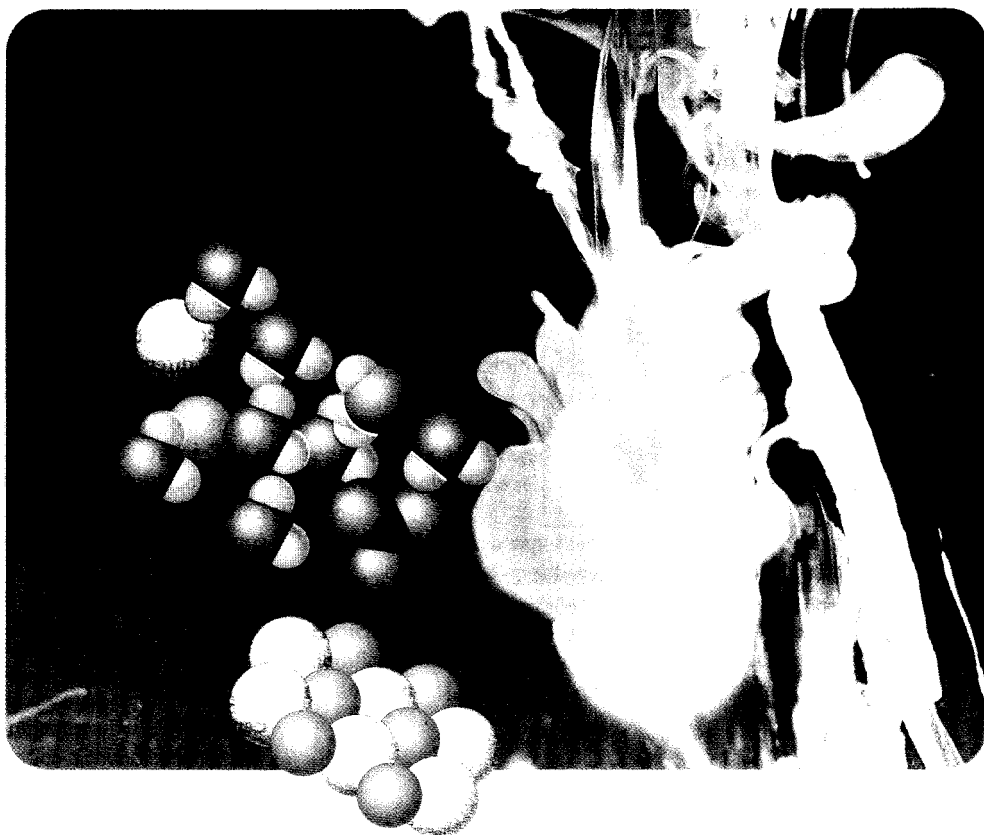
2-Metilpropeno: $(H_3C)_2C=CH_2$
$\Delta G_f° = 58,07\ kJ\cdot mol^{-1}$
$\Delta H_f° = -16,90\ kJ\cdot mol^{-1}$
3

(1 ⇌ 2; 1 ⇌ 3; 2 ⇌ 3)

(a) Calcule $\Delta G_r°$, $\Delta H_r°$, e $\Delta S_r°$ para as três reações de interconversão **1** → **2**, **1** → **3** e **2** → **3**. (b) Qual isômero é mais estável? (c) Ordene os isômeros em ordem decrescente de $S_m°$.

7.80 Das fontes de referência-padrão disponíveis em sua biblioteca, encontre as entalpias e energias livres de formação do 1-buteno ($CH_2 = CHCH_2CH_3$), 1-penteno ($CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3$), estireno ($C_6H_5CH = CH_2$) e etil benzeno ($C_6H_5CH_2CH_3$). Para propósitos de comparação, use valores para gases em todos os casos. Usando esses dados disponíveis no Apêndice 2A, calcule a entalpia-padrão de reação, a energia livre e a entropia para a hidrogenação das duplas ligações nas três primeiras moléculas bem como aquelas de eteno e propeno. Quanto são similares esses valores? O que isso indica sobre o uso de entalpias de ligação para calcular variações de entalpia-padrão para reações?

7.81 O aquecimento de ácidos carboxílicos orgânicos pode levar a decarboxilação (perda de CO_2). Usando valores disponíveis no Apêndice 2A, calcule a temperatura para a decarboxilação espontânea de (a) ácido fórmico, (b) ácido acético e (c) ácido benzóico. Qual é a força condutora para conseguir que essas reações ocorram, a variação de entropia do sistema ou a das vizinhanças? (*Dica*: Comece escrevendo as equações balanceadas.)

CAPÍTULO 9

Quando gotas de ácido clorídrico caem em uma solução de nitrato de prata, um precipitado de cloreto de prata se forma imediatamente. Entretanto, uma inspeção mais minuciosa mostrará que há um intercâmbio contínuo entre os íons do cloreto de prata no sólido e na solução.

Por que precisamos conhecer este assunto?

Toda reação química tende a um estado de equilíbrio dinâmico, e a composição no equilíbrio determina quanto do produto podemos esperar. Precisamos entender o equilíbrio e suas relações com a termodinâmica de maneira a manipular os resultados de uma reação pelo controle de condições, tais como temperatura e pressão. Esses aspectos têm considerável significado econômico e biológico: o controle do equilíbrio químico afeta o rendimento de produtos nos processos industriais e as células vivas esforçam-se para evitar o declínio no equilíbrio. A importância do equilíbrio químico pode ser avaliada pela observação que é a base deste e dos três capítulos seguintes. Este capítulo apresenta os fundamentos para os três capítulos seguintes.

O que precisamos conhecer previamente?

Os conceitos de equilíbrio físico (Seções 8.1–8.3) e de energia livre de reação (Seção 7.12). Os cálculos de equilíbrio químico dependem de um completo conhecimento da estequiometria da reação (Seção L).

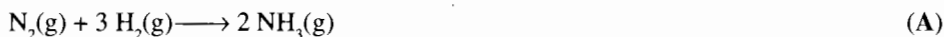
Equilíbrio Químico

No início do século XX, a expectativa da explosão da primeira guerra mundial gerou uma desesperada necessidade por compostos de nitrogênio, como nitratos, normalmente usados para a agricultura, que estavam sendo usados na fabricação de explosivos. Quase todos os nitratos usados para fertilizantes e explosivos eram extraídos de depósitos no Chile, e o limitado suprimento não poderia atender a demanda. Além disso, as rotas de navegação eram vulneráveis a ataques, e tudo isso ameaçava reduzir totalmente o suprimento. Devido ao nitrogênio ser abundante no ar, cientistas de ambos os lados do conflito foram urgentemente tentados a converter o nitrogênio atmosférico em compostos. Entretanto, estes métodos eram muito dispendiosos para serem aplicados em larga escala. Finalmente, através de determinação, aplicação, e — como freqüentemente ocorre em pesquisa — um momento de sorte, o químico alemão Fritz Haber encontrou uma forma econômica de colher o nitrogênio do ar providenciando, deste modo, uma fonte abundante de compostos para a agricultura e os armamentos.

Em parte, o sucesso de Haber foi devido à aplicação dos princípios introduzidos neste capítulo. Aqui, estamos interessados no **equilíbrio químico**, o estágio na reação química quando já não há tendência para mudar a composição da mistura em reação. Todos os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos, com a reação direta e inversa ocorrendo com a mesma velocidade. No Capítulo 8, consideramos vários processos físicos, incluindo vaporização e dissolução, que atingem equilíbrio dinâmico. Esse capítulo mostra como aplicar as mesmas idéias às mudanças químicas. Também é mostrado como discutir o equilíbrio quantitativamente, o que coloca em nossas mãos um enorme poder — o poder de controlar a direção de uma reação e o rendimento dos produtos. A idéia central neste capítulo é que os equilíbrios dinâmicos são susceptíveis às mudanças nas condições da reação. Em outras palavras, um equilíbrio dinâmico é, na realidade, um equilíbrio vivo e muito suscetível.

As reações no equilíbrio

As observações experimentais nas quais este capítulo está baseado são as de que algumas reações, como a reação explosiva entre o hidrogênio e o oxigênio, parecem prosseguir até se completar, mas outras aparentam parar mais cedo. Por exemplo, consideremos a reação que ocorre quando o nitrogênio e o hidrogênio são aquecidos juntos sob pressão e na presença de uma pequena quantidade de ferro:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \text{(A)}$$

A energia livre padrão da reação, ΔG_r°, é $-32{,}90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, desta forma a reação é espontânea quando todos os gases estão a 1 bar. A reação produz amônia rapidamente no início. Mas, finalmente, a reação parece parar (Fig. 9.1). Como mostra o gráfico, não importa o quanto esperemos, não se formam mais produtos. A reação atingiu o equilíbrio.

▶▶ O ferro atua como um *catalisador* para esta reação, uma substância que ajuda a reação a se processar mais rapidamente. (Seção 13.14).

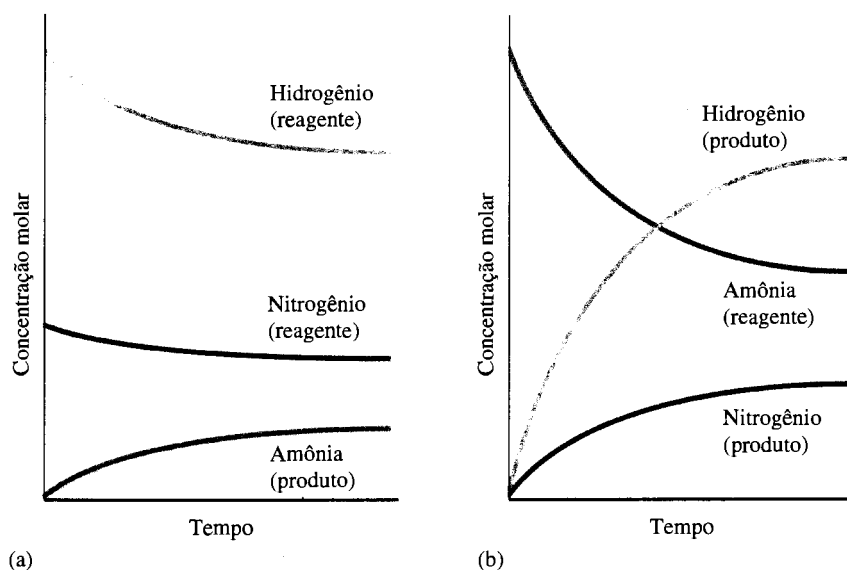
◀◀ Recorde da Seção 7.1 que um processo espontâneo é aquele que tem uma tendência natural a ocorrer; "espontâneo" não significa "rápido".

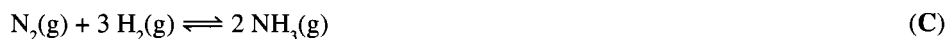
9.1 A reversibilidade das reações

Da mesma forma que as mudanças de fases, as reações químicas tendem a um equilíbrio dinâmico no qual, embora não haja uma mudança líquida, a reação direta e inversa ainda estão ocorrendo, mas na mesma velocidade. O que realmente acontece quando a formação de amônia parece parar é que a velocidade da reação inversa,

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longleftarrow 2\,NH_3(g) \qquad \text{(B)}$$

aumenta à medida que mais amônia é formada; e no equilíbrio, a amônia é decomposta tão rapidamente quanto é formada.

FIGURA 9.1 (a) Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2, H_2 e NH_3 mudam com o tempo até que finalmente atingem valores correspondentes a uma mistura na qual todos os três estão presentes e não há mudanças. (b) Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe, e a composição acabará em uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio. (Os gráficos correspondem a experimentos em duas temperaturas diferentes.)

Da mesma forma que foi feito para as transições de fases, expressamos este estado de equilíbrio dinâmico escrevendo

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(C)}$$

Todos os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos. Embora não haja mudança adicional alguma no equilíbrio, as reações direta e inversa estão acontecendo.

Como fizemos para chegar a essa conclusão?

Existem inúmeras evidências de que o equilíbrio químico é dinâmico. Um dos exemplos dessas evidências é relevante para o equilíbrio da amônia. Imagine a realização de duas síntese da amônia com as mesma condições iniciais, mas usando D_2 (deutério) no lugar de H_2 em uma delas (Fig. 9.2). As duas reações atingem o equilíbrio com quase exatamente a mesma composição, exceto que D_2 e ND_3 estão presentes em um dos sistemas em vez de H_2 e NH_3. Supondo agora combinarmos as duas misturas e a deixarmos por um tempo. Quando depois analisássemos a mistura, encontraríamos que a concentração de amônia é exatamente a anterior. Contudo, quando analisássemos as amostras com um espectrômetro de massa, encontraríamos que todas as formas isotópicas da amônia (NH_3, NH_2D, NHD_2 e ND_3) e todas as formas isotópicas de hidrogênio (H_2, HD e D_2) estão presentes. Essa mistura dos átomos de H e D nas moléculas pode resultar de uma continuação da reação direta e inversa na mistura. Se a reação houvesse simplesmente parado, quando o equilíbrio tivesse sido atingido, não teríamos misturas de isótopos.

Moléculas que diferem em sua composição isotópica são chamadas *isotopômeras*.

O fato das reações químicas tenderem ao equilíbrio pode ter importantes conseqüências econômicas e sociais. Por exemplo, Haber estava procurando uma forma de "fixar" nitrogênio — isto é, transformar o nitrogênio atmosférico, o qual é livre e abundante, em compostos úteis. No entanto, o nitrogênio tem uma forte ligação tripla e uma entalpia de ligação correspondentemente alta (944 kJ·mol^{-1}). Portanto, o nitrogênio é pouco reativo. Os químicos consideraram

FIGURA 9.2 Em um experimento mostrando que o equilíbrio é dinâmico, uma mistura na qual N_2 (pares de esferas azuis), D_2 (pares de esferas amarelas) e ND_3 tenham atingido o equilíbrio é misturada com outra com as mesmas concentrações de N_2, H_2 (pares de esferas brancas) e NH_3. Após algum tempo, as concentrações de nitrogênio, hidrogênio e amônia são encontradas sendo as mesmas, mas o átomos de D estão distribuídos entre as moléculas de hidrogênio e amônia.

que uma maneira sensata para prosseguir seria converter nitrogênio em amônia. A entalpia de ligação média de N — H na amônia é somente 388 kJ·mol^{-1}, e a amônia é muito mais reativa do que o nitrogênio. Microorganismos nas raízes de certas plantas fixam nitrogênio, mas elas usam enzimas complicadas que os químicos ainda estão tentando reproduzir e que eram um mistério na época de Haber. Haber encontrou uma maneira simples, eficiente e econômica de produzir amônia, usando os recursos tecnológicos do início do século XX. Para fazer isso, ele teve que entender o que acontece quando uma reação atinge o equilíbrio e então usou esse conhecimento para melhorar o rendimento pelas mudanças das condições da reação.

As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade das reações direta e inversa são iguais e não há mudanças na composição.

FIGURA 9.3 A variação da energia livre de uma mistura reacional com a composição. A mistura reacional tem uma tendência espontânea para mudar na direção da diminuição da energia livre.

9.2 A termodinâmica e o equilíbrio químico

Quando uma mistura de reação ainda não produziu produtos suficientes para ter alcançado o equilíbrio, a direção espontânea das mudanças é no sentido de formar mais produtos. Em termos de energia livre da reação, $\Delta G_r < 0$ para uma reação à temperatura e pressão constantes. A mistura reacional inicial no processo de Haber continha amônia presente, ΔG_r nesse estágio é negativa, e a formação da amônia é espontânea. Se iniciarmos com a reação contendo excesso de produto (amônia pura, por exemplo), a reação *inversa* é espontânea. Em termos da termodinâmica, $\Delta G_r > 0$. Para a reação em equilíbrio, quando nitrogênio, hidrogênio e amônia estão todos presentes, não existe tendência de espontaneidade em ambas as direções, direta ou inversa, e $\Delta G_r = 0$. Claramente a energia livre de reação muda com as mudanças nas proporções dos reagentes e produtos; e para encontrar a composição da mistura no equilíbrio, necessitamos encontrar a composição na qual a energia livre da reação é zero (Fig. 9.3).

A energia livre de reação é a diferença entre a energia livre molar dos produtos e reagentes. Para encontrar como ΔG_r muda com a composição, necessitamos conhecer como sua energia livre molar de cada substância varia com sua pressão parcial, se for um gás, ou com a concentração, se for um soluto. Já vimos (na Seção 8.2) que a energia livre molar de um gás J está relacionada com sua pressão parcial, P_J, por

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln P_J \tag{1}$$

◀◀ Como explicado na Seção 8.2, P_J é o valor numérico da pressão em bars.

Argumentos termodinâmicos (os quais não reproduziremos aqui) mostram que uma expressão similar aplica-se para solutos e substâncias puras. Em cada caso, podemos escrever a energia livre molar de uma substância J como

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln a_J \tag{2}$$

Nessa expressão, a_J é a **atividade** da substância J. Para os sistemas idealizados que consideramos, a atividade tem um significado muito simples:

Para um gás ideal, a_J é o valor numérico da pressão parcial da substância, $a_J = P_J$.

Para um soluto em uma solução diluída, a_J é o valor numérico da molaridade, a_J = [J].

Para um sólido ou líquido puro, $a_J = 1$.

Mais formalmente, $a_J = P_J$ / bar — a pressão dividida por 1 bar.

Similarmente, mais formalmente, a_J = [J]/(mol·L^{-1}) — a molaridade dividida por 1 mol·L^{-1}.

Note que todas as atividade são números puros: eles não têm unidade.

Para sistemas *reais*, a atividade não é exatamente igual a pressão ou a molaridade, e escrevemos

Para um gás J, $a_J = \gamma_J P_J$.

Para um soluto J, $a_J = \gamma_J$[J].

Para um sólido ou líquido puro, $a_J = 1$.

A quantidade adimensional, γ_J, é denominada o **coeficiente de atividade** da substância J (Fig. 9.4).Técnicas mais avançadas em química nos permitem relacionar o coeficiente de atividade com a composição. Para as soluções diluídas que nos interessam, ele será igual a 1. Contudo, temos que lembrar que nossa expressão só é válida para gases ideais e soluções muito diluídas.

FIGURA 9.4 A variação da energia livre molar de um gás real com sua pressão parcial (linha laranja) superposta sobre a variação para um gás ideal. O desvio da idealidade é expresso ao permitir o coeficiente de atividade se afastar de 1.

EXEMPLO 9.1 Calculando a variação na energia livre com a concentração

Para calcular a variação na energia livre molar quando a concentração de metilbenzeno (tolueno) em benzeno é aumentada de 0,100 mol·L^{-1} para 0,200 mol·L^{-1}, escrevemos a expressão para G_m a cada concentração:

$$G_m\,(0{,}200\ \text{mol·L}^{-1}) = G_m{}^{\circ}(\text{metilbenzeno}) + RT\ln 0{,}200$$

$$G_m\,(0{,}100\ \text{mol·L}^{-1}) = G_m{}^{\circ}(\text{metilbenzeno}) + RT\ln 0{,}100$$

A variação na energia livre molar quando a concentração é diminuída é a diferença

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= G_m(0{,}200\ \text{mol·L}^{-1}) - G_m(0{,}100\ \text{mol·L}^{-1})\\ &= RT\,(\ln 0{,}200 - \ln 0{,}100)\\ &= RT\ln 2{,}00\end{aligned}$$

A 25°C, RT = 2,479 kJ·mol^{-1}, então ΔG_m = + 1,72 kJ·mol^{-1}. Note que a energia livre molar *aumenta* com o aumento da concentração do soluto.

AUTOTESTE **9.1A** Calcule a variação na energia livre molar quando a pressão parcial do nitrogênio em uma mistura de gases é aumentada de 0,600 bar para 1,800 bar a 298 K.

[***Resposta***: +2,72 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE **9.1B** Calcule a variação na energia livre molar quando a concentração de etanol em água é aumentada de 0,0500 mol·L^{-1} para 0,250 mol· L^{-1} a 30°C.

Quando seguimos as mudanças na energia livre molar que ocorre durante uma reação, necessitamos distinguir entre a energia livre *padrão* de reação, $\Delta G_r{}^{\circ}$, e a energia livre da reação, ΔG_r:

$\Delta G_r{}^{\circ}$ é a diferença em energia livre molar entre os produtos e o reagentes nos seus estados-padrão.

ΔG_r é a energia livre de reação em qualquer composição definida fixa da mistura de reação.

Lembre que o estado-padrão de uma substância é sua forma pura à pressão de 1 bar. Para um soluto, é para uma concentração de 1 mol·L^{-1}. O valor de ΔG_r refere-se a qualquer escolha da composição de uma mistura reacional e representa a diferença em energia livre molar entre os produtos e reagentes *à concentração presente em um especificado estágio da reação.*

Para ver como ΔG_r, que é a *variação* de uma quantidade, pode ser aplicada a um sistema com uma composição fixa, consideremos a variação na energia livre quando uma pequena fração de moléculas dos reagentes mudam em produtos. Esta pequena variação tem um efeito desprezível sobre a composição da mistura reacional. Por exemplo, suponhamos que o nitrogênio e o hidrogênio reajam para formar amônia em um grande recipiente, com 10.000 mol de cada substância presente. A energia livre de reação é a variação na energia livre quando 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 são consumidos à pressão parcial presente nesse ambiente. Devido à composição (o número relativo de mols dos reagentes e produtos) ser praticamente invariável quando pequenas quantidades de reagentes se convertem a produtos, do mesmo modo podemos falar da variação na energia livre de uma determinada composição.

O valor real de ΔG_r muda quando a composição da mistura reacional muda, como vimos na Figura 9.3. Se a mistura reacional contém relativamente mais reagentes do que poderia ter no equilíbrio, então ΔG_r nessa composição será negativa, e a reação terá tendência a formar mais produtos. Se houver, na mistura reacional, uma alta proporção de produtos mais do que poderia haver no equilíbrio, ΔG_r será positiva e a reação inversa, a formação de reagentes, será espontânea. Contudo, se a mistura reacional tem a composição do equilíbrio, então ΔG_r será zero e não há tendência da reação se processar em direção alguma.

Podemos expressar essas observações quantitativamente, e então prever a energia livre para qualquer concentração de reagentes e produtos. Primeiro notamos que a energia livre de

reação está relacionada com a energia livre molar dos reagentes e dos produtos pela expressão dada na Seção 7.12:

$$\Delta G_r = \Sigma nG_m \text{ (produtos)} - \Sigma nG_m \text{ (reagentes)} \qquad (3)$$

O n são os coeficientes estequiométricos na equação química. Para encontrar o valor de ΔG_r em qualquer estágio da reação, tudo o que precisamos fazer é substituir a Eq. 2 nessa expressão. Por exemplo, para encontrar a energia livre de reação para a síntese da amônia, reação A, em termos das pressões parciais dos três gases (considerados ideais), escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= 2G_m(NH_3) - \{G_m(N_2) + 3G_m(H_2)\}\\ &= 2G_m°(NH_3) + RT\ln P_{NH_3}) - \{(G_m°(N_2) + RT\ln P_{N_2}) + 3(G_m°(H_2) + RT\ln P_{H_2})\}\\ &= \{2(G_m°(NH_3) - G_m°(N_2) - 3G_m°(H_2)\} + 2\,RT\ln P_{NH_3} - RT\ln P_{N_2} + 3RT\ln P_{H_2}\end{aligned}$$

Podemos simplificar essa expressão. A combinação dos três primeiros termos na equação final e a energia livre *padrão* da reação, $\Delta G_r°$:

$$\Delta G_r° = 2G_m°(NH_3) - \{G_m°(N_2) + 3G_m°(H_2)\}$$

Podemos também rearranjar os três termos logarítmicos. Primeiro, usamos $s \ln x = \ln x^s$ para escrever

$$2\ln P_{NH_3} - \ln P_{N_2} - 3\ln P_{H_2} = \ln P_{NH_3}{}^2 - \ln P_{N_2} - \ln P_{H_2}{}^3$$

Então usamos $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$ para tornar esta expressão em

$$\ln P_{NH_3}{}^2 - \ln P_{N_2} - \ln P_{H_2}{}^3 = \ln\left(\frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3}\right)$$

Agora podemos reescrever como

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\ln\left(\frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3}\right)$$

Esta expressão informa-nos como a energia livre de reação varia com as pressões parciais dos reagentes e produtos. A expressão entre parênteses é denominada **quociente da reação**, Q. Para a reação A, o quociente da reação é

$$Q = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3} \qquad (4)$$

Então a equação torna-se simplesmente

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\ln Q \qquad (5)$$

Para uma reação geral, Q tem a forma

$$Q = \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \qquad (6)$$

com cada atividade (pressão parcial ou molaridade) elevada a uma potência igual aos coeficientes estequiométricos na equação química. Assim, se representarmos uma reação geral pela equação

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad (7a)$$

então para reações em fases gasosas, o quociente da reação toma a forma geral

$$Q = \frac{P_C{}^c P_D{}^d}{P_A{}^a P_B{}^b} \qquad (7b)$$

A energia livre da reação, ΔG_r, está relacionada com a composição da reação em qualquer estágio da reação pela Eq. 5.

EXEMPLO 9.2 Calculando a energia livre de reação a partir do quociente da reação

A energia livre padrão da reação para $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$ é $\Delta G_r^\circ = -141{,}74$ kJ·mol⁻¹ a 25°C. Qual é a energia livre de reação quando a pressão parcial de cada gás é 100 bar? Qual a direção espontânea da reação nestas condições?

ESTRATÉGIA Calcule o quociente da reação e substitua-o com os dados termodinâmicos na Eq. 5. Se ΔG_r for negativa, a oxidação do dióxido de enxofre é espontânea no estágio considerado. Se ΔG_r for positiva, o trióxido de enxofre tem uma tendência espontânea a se decompor em dióxido de enxofre e oxigênio nessa composição. Se ΔG_r for zero, não haverá tendência para reagir em direção alguma.

SOLUÇÃO O quociente da reação é

$$Q = \frac{P_{SO_3}{}^2}{P_{SO_2}{}^2 P_{O_2}} = \frac{(100)^2}{(100)^2 \times (100)} = 1{,}00 \times 10^{-2}$$

Desta forma, a energia livre de reação é

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \\ &= (-141{,}74\ \text{kJ·mol}^{-1}) + (2{,}479\ \text{kJ·mol}^{-1}) \ln (1{,}00 \times 10^{-2}) \\ &= -153{,}16\ \text{kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Como a energia livre é negativa, a formação dos produtos é espontânea nestas condições de composição e temperatura.

AUTOTESTE 9.2A A energia livre padrão de reação para $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\ HI(g)$ é $\Delta G_r^\circ = -21{,}1$ kJ·mol⁻¹ a 500 K (quando $RT = 4{,}16$ kJ·mol⁻¹). Qual é o valor de ΔG_r quando as pressões parciais dos gases são $P_{H_2} = 1{,}5$ bar, $P_{I_2} = 0{,}88$ bar e $P_{HI} = 0{,}065$ bar? Qual é a direção espontânea da reação?

[***Resposta***: –45 kJ·mol⁻¹ ; na direção dos produtos]

AUTOTESTE 9.2B A energia livre padrão de reação para $N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ é $\Delta G_r^\circ = +4{,}73$ kJ·mol⁻¹ a 298 K. Qual é o valor de ΔG_r quando as pressões parciais dos gases são $P_{N_2O_4} = 0{,}80$ bar e $P_{NO_2} = 2{,}10$ bar? Qual é a direção espontânea da reação?

Agora vamos considerar um sistema em equilíbrio. No equilíbrio, as pressões parciais têm seus valores de equilíbrio, e Q tem um valor especial que chamamos de **constante de equilíbrio**, K, da reação. A constante de equilíbrio K tem a mesma forma de Q, mas todas as atividades são referentes ao equilíbrio. Essa expressão para K é algumas vezes conhecida como a **lei de ação das massas**. Sua fórmula geral é

O nome é em reconhecimento da forma na qual o equilíbrio foi pela primeira vez discutido matematicamente pelos cientistas noruegueses Peter Waage e Cato Guldberg.

$$K = \left\{\frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}}\right\}_{\text{equilíbrio}} \qquad \textbf{(8a)}$$

com cada atividade (pressão parcial ou molaridade) elevada a uma potência apropriada. Então, para a reação geral na Eq. 7, com todas as espécies em fase gasosa e tratadas como ideais,

$$K = \left\{\frac{P_C{}^c P_D{}^d}{P_A{}^a P_B{}^b}\right\}_{\text{equilíbrio}} \qquad \textbf{(8b)}$$

Para o caso especial do equilíbrio da amônia, reação C,

$$K = \left\{ \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2} P_{H_2}{}^3} \right\}_{\text{equilíbrio}} \qquad (9)$$

Em geral não escrevemos "equilíbrio" na expressão para K mas, no contexto, K é definido em termos de valores no equilíbrio das atividades ao passo que Q é definido em valores arbitrários.

Agora estamos aptos a tornar a Eq. 5 a mais importante equação da termodinâmica química. Sabemos que, no equilíbrio, $\Delta G_r = 0$. Também sabemos que $Q = K$ no equilíbrio. Segue-se que, no equilíbrio,

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$$

então

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \qquad (10)$$

Essa equação de fundamental importância une quantidades termodinâmicas — as quais estão amplamente disponíveis em tabelas de dados termodinâmicos — e a composição de um sistema em equilíbrio.

A constante de equilíbrio, K, tem a mesma forma de Q, o quociente da reação, exceto que ela usa as atividades no equilíbrio. A constante de equilíbrio está relacionada à energia livre padrão pela Eq. 10, $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$.

EXEMPLO 9.3 Calculando uma constante de equilíbrio a partir da energia livre padrão

O valor da energia livre padrão para $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$ é $+1{,}70$ kJ·mol^{-1} a 25°C (ver Apêndice 2A). Portanto, a constante de equilíbrio para $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightleftharpoons HI(g)$ é obtida a partir da Eq. 10:

$$\ln K = \frac{\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$= -\frac{1{,}70 \times 10^3 \text{ J·mol}^{-1}}{(8{,}3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298{,}15 \text{ K})} = -0{,}686$$

A constante de equilíbrio é portanto

$$K = e^{-0{,}686} = 0{,}50$$

AUTOTESTE **9.3A** Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular K para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 298 K.

[***Resposta***: $K = 0{,}15$]

AUTOTESTE **9.3B** Usar os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular K para $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 298 K.

9.3 As constantes de equilíbrio

A constante de equilíbrio usada na Eq. 10 é definida em termos de atividades dimensionais, e as atividades são interpretadas em termos de pressões parciais (em bar) ou concentrações (em mol·L^{-1}). Os gases sempre aparecem em K como o valor numérico da pressão parcial, e solutos aparecem como um valor numérico de suas molaridades. Freqüentemente, entretanto, desejamos discutir equilíbrio de fases gasosas em termos de concentrações molares (mols de moléculas gasosas divididos pelo volume do recipiente em litros), e não em termos de pres-

Para enfatizar que as pressões parciais estão sendo usadas, a constante de equilíbrio é freqüentemente representada por K_P.

sões parciais. Para fazer isso, introduzimos a constante de equilíbrio K_c, a qual é definida como

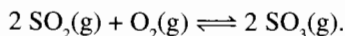
$$K_c = \left\{\frac{\text{Concentrações molares dos produtos}}{\text{Concentraões molares dos reagentes}}\right\}_{\text{equilíbrio}} \tag{11}$$

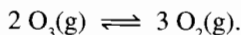
com cada concentração molar elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico das espécies na equação química. Por exemplo, para a síntese da amônia no equilíbrio, reação C,

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \tag{12}$$

Nessa expressão, cada [J] é o valor numérico da concentração molar do gás J. Assim, se a concentração molar de NH_3 é 0,1 mol·L^{-1}, escrevemos $[NH_3] = 0,1$. Em geral, para a reação na Eq. 7a, a constante de equilíbrio K_c é

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{13}$$

AUTOTESTE **9.4A** Escreva as constantes de equilíbrio K e K_c para a reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$.

[***Resposta***: $K = P_{SO_3}{}^2/P_{SO_2}{}^2P_{O_2}$; $K_c = [SO_3]^2/[SO_2]^2[O_2]$]

AUTOTESTE **9.4B** Escreva as constantes de equilíbrio K e K_c para a reação $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$.

Experimentalmente, somos livres para escolher entre K e K_c para relatar uma constante de equilíbrio de uma reação. Entretanto, é importante lembrar que cálculos de uma constante de equilíbrio a partir das tabelas de dados termodinâmicos (energia livre padrão de formação, por exemplo) fornecem K quando usamos a Eq. 10. Como, em alguns casos, necessitaremos conhecer K_c após ter calculado K a partir de dados termodinâmicos, precisamos ser capazes de converter uma constante na outra.

Como fazemos isso?

A estratégia geral para estes cálculos é substituir as pressões parciais que aparecem em K por concentrações molares e, deste modo, obter K_c. Necessitamos manter a coerência das unidades; então, escrevemos as atividades como P_J/bar e as concentrações molares como [J]/(mol·L^{-1}), como explicado previamente nas notas laterais. Consideremos um caso específico: a relação entre K e K_c para a amônia em equilíbrio, reação C.

Primeiro necessitamos da relação entre a pressão parcial, P_J, e a concentração molar, $[J] = n_J/V$ de cada gás: a lei dos gases reais $P_JV = n_J RT$ nos dá

$$P_J = \frac{n_J RT}{V} = RT\frac{n_J}{V} = RT[J]$$

Quando essa expressão é substituída na Eq. 9, obtemos

$$K = \frac{(P_{NH_3}/\text{bar})^2}{(P_{N_2}/\text{bar})(P_{H_2}/\text{bar})^3} = \frac{P_{NH_3}{}^2(1\,\text{bar})^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3} = \frac{(RT)^2[NH_3]^2(1\,\text{bar})^2}{RT[N_2](RT)^3[H_2]^3}$$

$$= \left(\frac{1\,\text{bar}}{RT}\right)^2 \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Por K_c para a reação C, queremos dizer

$$K_c = \frac{([NH_3]/mol{\cdot}L^{-1})^2}{([N_2]/mol{\cdot}L^{-1})([H_2]/mol{\cdot}L^{-1})^3} = \frac{(1\,mol{\cdot}L^{-1})^2[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Essa expressão pode ser rearranjada para

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{K_c}{(1\,mol{\cdot}L^{-1})^2}$$

Se substituirmos essa relação na expressão para K segue-se que

$$K = \left(\frac{1\,bar}{RT}\right)^2 \left(\frac{K_c}{(1\,mol{\cdot}L^{-1})^2}\right) = \left(\frac{1\,bar}{RT(1\,mol{\cdot}L^{-1})}\right)^2 K_c$$

Uma maneira útil para relembrar essa expressão, e outras como ela, é escrevê-la como

$$K = \left(\frac{RT \times (\text{molaridade-padrão})}{\text{pressão-padrão}}\right)^{\Delta n} K_c \qquad \textbf{(14a)}$$

Onde Δn é a variação do número das moléculas entre os reagentes e os produtos na equação química, calculado como $\Delta n = n(\text{produtos}) - n(\text{reagentes})$ (assim $\Delta n = -2$ para a reação C). Se nenhum gás está envolvido na reação, ou se $\Delta n = 0$, então $K = K_c$. A mesma relação acontece entre Q e Q_c, o quociente da reação em termos de concentrações. A Eq. 14a é comumente escrita mais sucintamente como

$$K = (RT)^{\Delta n} K_c \qquad \textbf{(14b)}$$

mas a versão completa deixa as unidades mais claras.

As constantes de equilíbrio para as reações envolvendo gases podem ser escritas de ambos os modos: usando a concentração molar e escrevendo K_c ou usando a pressão parcial e escrevendo K. As duas formas de constante de equilíbrio estão relacionadas pela Eq. 14.

EXEMPLO 9.4 Fazendo a conversão entre K e K_c

A constante de equilíbrio, K, para a síntese da amônia (reação C) é 41 a 127°C. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

ESTRATÉGIA Inicialmente, identificamos o valor de Δn para reação, e então substituimos o dado na Eq. 14, lembrando de converter a temperatura para a escala Kelvin, e rearranjamos a equação para resolver para K_c. Devido a pressão-padrão ser 1 bar e a molaridade-padrão ser em mols por litros, usamos R em unidades que incluem bar e litros. Preserve o trabalho numérico até o último estágio possível, para evitar erros de arredondamento.

SOLUÇÃO Inicialmente, calculamos o fator entre parênteses na Eq. 14:

$$\frac{RT(1\,mol{\cdot}L^{-1})}{1\,bar}$$

$$= \frac{(8{,}3145 \times 10^{-2}\,L{\cdot}bar{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (400\,K) \times (1\,mol{\cdot}L^{-1})}{1\,bar}$$

$$= 8{,}3145 \times 4{,}00$$

Entretanto, como $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$,

$$K_c = (RT)^{-\Delta n} K = (8{,}3145 \times 4{,}00)^2 \times 41 = 4{,}5 \times 10^4$$

AUTOTESTE 9.5A A 400°C, a constante de equilíbrio K para a reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ é $3{,}1 \times 10^4$. Qual é o valor de K_c nesta temperatura?

[***Resposta***: $\Delta n = -1$, então $K_c = 1{,}7 \times 10^6$]

AUTOTESTE 9.5B A 127°C, a constante de equilíbrio K para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ é 47,9. Qual é o valor de K_c nesta temperatura?

Cada reação tem sua própria constante de equilíbrio característica, com um valor que só pode ser mudado pela variação da temperatura (Tabela 9.1). Seja qual for a composição inicial da reação, a composição se ajusta de modo que, no equilíbrio, isto corresponde ao valor de K para a reação, porque esta composição garante que a energia livre de reação será zero e portanto não haverá tendência para sofrer mudança. Segue-se que, para determinar o valor de uma constante experimentalmente, podemos tomar *qualquer* mistura inicial de reagentes, deixar a reação atingir o equilíbrio na temperatura de interesse, medir as concentrações dos reagentes e dos produtos, e substituí-los na expressão para K (Fig. 9.5).

EXEMPLO 9.5 Determinando a constante de equilíbrio a partir das concentrações de equilíbrio

Haber misturou nitrogênio e hidrogênio e deixou-os reagir a 500 K até a mistura atingir o equilíbrio com o produto final, amônia. Quando analisou a mistura, encontrou 0,796 mol·L^{-1} de NH_3, 0,305 mol·L^{-1} de N_2 e 0,324 mol·L^{-1} de H_2. Qual é a constante de equilíbrio K para a reação?

ESTRATÉGIA Comece por escrever a equação química e a expressão para a constante de equilíbrio. Então, substitua as concentrações de equilíbrio na Eq. 12 para encontrar K_c. Eleve cada concentração a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico dessa espécie na equação química. A Eq. 14 pode então ser usada para obter K.

SOLUÇÃO A equação química e a expressão para a constante de equilíbrio K_c são dadas na reação C e Eq. 12, respectivamente. Substituímos as concentrações molares de equilíbrio (sem suas unidades) na expressão para K_c:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0,796)^2}{0,305 \times (0,324)^3} = 61,1$$

Para obter o valor de K, usamos a Eq. 14 com $T = 500$ K; obteremos

$$K = (RT)^{\Delta n} K_c = 3{,}54 \times 10^{-2}$$

FIGURA 9.5 Se começarmos com reagentes puros ou com produtos puros, a reação tenderá sempre a uma mistura de reagentes e produtos que terá uma composição de acordo com a constante de equilíbrio para a reação na temperatura do experimento.

AUTOTESTE 9.6A Uma importante reação na gaseificação do carvão é $2\ CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + CO_2(g)$. Determine as constantes de equilíbrio K e K_c para esta reação a 298 K, dadas as seguintes concentrações de equilíbrio: CO, $4{,}30 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1} ; H_2, $1{,}15 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} ; CH_4, $5{,}14 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} e CO_2, $4{,}12 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

[***Resposta***: $K_c = 8{,}66 \times 10^{29}$, $K = 1{,}41 \times 10^{27}$]

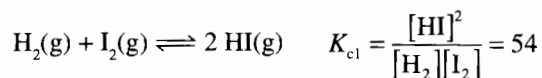
AUTOTESTE 9.6B Determine as constantes de equilíbrio K e K_c para a reação $2\ BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$ a 500 K, dadas as seguintes concentrações de equilíbrio: BrCl, 0,131 mol·L^{-1} ; Br_2, 3,51 mol·L^{-1} e Cl_2, 0,156 mol·L^{-1}.

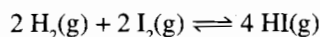
As constantes de equilíbrio são normalmente dadas para equações químicas escritas com os menores coeficientes estequiométricos inteiros. Entretanto, se quisermos mudar os coeficien-

TABELA 9.1 Constantes de equilíbrio para várias reações

Reação	Temperatura, K	K	K_c
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$	300	$4{,}0 \times 10^{31}$	$4{,}0 \times 10^{31}$
	500	$4{,}0 \times 10^{18}$	$4{,}0 \times 10^{18}$
	1.000	$5{,}1 \times 10^{8}$	$5{,}1 \times 10^{8}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$	300	$1{,}9 \times 10^{17}$	$1{,}9 \times 10^{17}$
	500	$1{,}3 \times 10^{10}$	$1{,}3 \times 10^{10}$
	1.000	$3{,}8 \times 10^{4}$	$3{,}8 \times 10^{4}$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$	298	794	794
	500	160	160
	700	54	54
$2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$	300	377	377
	500	32	32
	1.000	5	5
$2\,HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$	100	0,52	0,52
	500	0,28	0,28
	1.000	0,26	0,26
$F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$	500	$3{,}0 \times 10^{-11}$	$7{,}3 \times 10^{-3}$
	1.000	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^{-4}$
	1.200	0,27	$2{,}7 \times 10^{-3}$
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$	1.000	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
	1.200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$	1.000	$3{,}4 \times 10^{-5}$	$4{,}1 \times 10^{-7}$
	1.200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$	800	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$3{,}1 \times 10^{-5}$
	1.000	0,26	$3{,}1 \times 10^{-3}$
	1.200	6,8	$6{,}8 \times 10^{-2}$
$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$	298	$6{,}8 \times 10^{5}$	$4{,}2 \times 10^{8}$
	400	41	$4{,}5 \times 10^{4}$
	500	$3{,}6 \times 10^{-2}$	62
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	298	$4{,}0 \times 10^{24}$	$9{,}9 \times 10^{25}$
	500	$2{,}5 \times 10^{10}$	$1{,}0 \times 10^{12}$
	700	$3{,}0 \times 10^{4}$	$1{,}7 \times 10^{6}$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$	298	0,98	$4{,}0 \times 10^{-2}$
	400	47,9	1,44
	500	$1{,}7 \times 10^{3}$	41

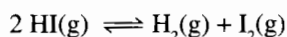
tes estequiométricos em uma equação (por exemplo, pela multiplicação por um fator), então devemos nos certificar que a constante de equilíbrio reflete esta mudança. Por exemplo, a 700 K,

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_{c1} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 54$$

Se reescrevermos a equação química multiplicando por 2, a constante de equilíbrio torna-se

$$2\,H_2(g) + 2\,I_2(g) \rightleftharpoons 4\,HI(g)$$

$$K_{c2} = \frac{[HI]^4}{[H_2]^2[I_2]^2} = (K_{c1})^2 = (54)^2 = 2{,}9 \times 10^3$$

Em geral, se multiplicarmos uma equação química por um fator n, estaremos elevando K (e K_c) à enésima potência.

Agora suponha invertermos a equação original para a reação:

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Esta equação ainda descreve o mesmo equilíbrio; mas como a constante do equilíbrio está relacionada àquela que escrevemos antes? Para descobrir, simplesmente escrevemos a constante de equilíbrio para essa equação e obtemos

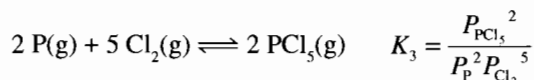
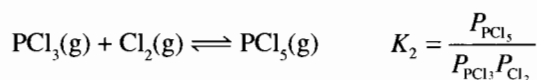
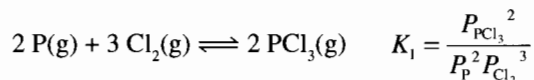
$$K_{c3} = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{K_{c1}} = \frac{1}{54} = 0{,}019$$

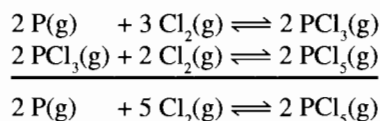
Em geral, *a constante de equilíbrio para um equilíbrio escrito em uma direção é a recíproca da constante de equilíbrio para o equilíbrio escrito na direção inversa.*

Se uma equação química pode ser expressa como a soma de duas ou mais equações químicas, *a constante de equilíbrio para a reação global é o produto da constante de equilíbrio das reações parciais.* Por exemplo, considere as três reações em fase gasosa

$$2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \qquad K_1 = \frac{P_{PCl_3}{}^2}{P_P{}^2 P_{Cl_2}{}^3}$$

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g) \qquad K_2 = \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}$$

$$2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \qquad K_3 = \frac{P_{PCl_5}{}^2}{P_P{}^2 P_{Cl_2}{}^5}$$

A terceira reação é a seguinte soma:

$$\begin{array}{l} 2\,P(g) \quad + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \\ \underline{2\,PCl_3(g) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g)} \\ 2\,P(g) \quad + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \end{array}$$

e a constante de equilíbrio, K_3, da reação global pode ser escrita

$$K_3 = \frac{P_{PCl_5}{}^2}{P_P{}^2 P_{Cl_2}{}^5} = \frac{P_{PCl_3}{}^2}{P_P{}^2 P_{Cl_2}{}^3} \times \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3} P_{Cl_2}} \times \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}$$
$$= K_1 \times K_2 \times K_2 = K_1 K_2{}^2$$

Observe que, por usarmos duas vezes a segunda reação na soma, sua constante de equilíbrio aparece duas vezes no produto.

As constantes de equilíbrio são escritas dividindo as atividades dos produtos (elevadas a potências iguais ao coeficientes estequiométricos) pelas atividades dos reagentes (elevadas a potências iguais aos coeficientes estequiométricos). A Tabela 9.2 resume as relações entre as constantes de equilíbrio.

AUTOTESTE **9.7A** A 500 K, K para $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2\,HD(g)$ é 3,6. Qual é o valor de K para $2\,HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$?

[***Resposta***: 0,28]

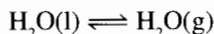
AUTOTESTE **9.7B** A 500 K, K_c para $F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$ é $7{,}3 \times 10^{-13}$. Qual é o valor de K_c para $\frac{1}{2}F_2(g) \rightleftharpoons F(g)$?

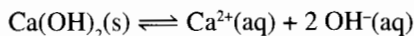
TABELA 9.2 Relação entre as constantes de equilíbrio

Equação química	Constante de equilíbrio
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_1
$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K_2 = \frac{1}{K_1} = K_1^{-1}$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K_3 = K_1^n$

9.4 O equilíbrio heterogêneo

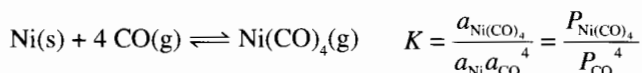
O equilíbrio químico com reagentes e produtos na mesma fase são chamados de **equilíbrios homogêneos**. Todos os equilíbrios descritos até agora são homogêneos. Equilíbrios em sistemas que apresentam mais de uma fase são chamados de **equilíbrios heterogêneos**. Por exemplo, o equilíbrio entre o vapor de água e a água líquida em um sistema fechado é heterogêneo:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

Nessa reação, há uma fase gasosa e uma fase líquida. Do mesmo modo, o equilíbrio entre um sólido e sua solução saturada é heterogêneo:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

As constantes de equilíbrio para reações heterogêneas são dadas pela expressão geral na Eq. 8a: temos de lembrar que a atividade de um sólido ou líquido puro é 1. Por exemplo, para o equilíbrio do hidróxido de cálcio,

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}}a_{OH^-}{}^2}{a_{Ca(OH)_2}} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

pois o hidróxido de cálcio é um sólido puro. Similarmente, no equilíbrio entre níquel, monóxido de carbono e carbonila de níquel usado na purificação do níquel,

$$Ni(s) + 4\ CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g) \qquad K = \frac{a_{Ni(CO)_4}}{a_{Ni}a_{CO}{}^4} = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}{}^4}$$

O níquel sólido puro deve estar presente para o equilíbrio existir, mas não aparecerá na expressão da constante de equilíbrio.

Algumas reações em solução envolvem o solvente como um reagente ou produto. Quando a solução é muito diluída, a mudança na concentração do solvente devido à reação é insignificante. Em tais casos, o solvente é tratado como uma substância pura e ignorado quando escrevemos K. Em outras palavras,

Para um solvente quase puro: $a_{solvente} = 1$.

As atividades dos líquidos e sólidos puros é 1; a atividade de um solvente em uma solução diluída é aproximadamente 1.

AUTOTESTE **9.8A** Escreva a constante de equilíbrio para $Ag_2O(s) + 2\ HNO_3(aq) \rightleftharpoons 2\ AgNO_3(aq) + H_2O(l)$. (*Dica*: use a equação iônica simplificada.)

[***Resposta***: $K = [Ag^+]^2 / [H_3O^+]^2$]

AUTOTESTE **9.8B** Escreva a constante de equilíbrio K para $P_4(s) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$.

Usando as constantes de equilíbrio

Uma constante de equilíbrio diz-nos — praticamente à primeira vista — a composição de uma reação em equilíbrio e, especificamente, se podemos esperar uma concentração alta ou baixa de produtos. A constante também permite-nos prever a direção na qual a reação se processa quando os reagentes e os produtos estão presentes a uma concentração arbitrária. É importante compreender, entretanto, que uma constante de equilíbrio nada diz a respeito da *velocidade* na qual o equilíbrio é atingido. A termodinâmica, como sempre, não se refere a velocidades.

9.5 O grau da reação

Concentrações ou pressões parciais de produtos aparecem no numerador de K, e as concentrações ou pressões parciais dos reagentes aparecem no denominador. Se os produtos são relati-

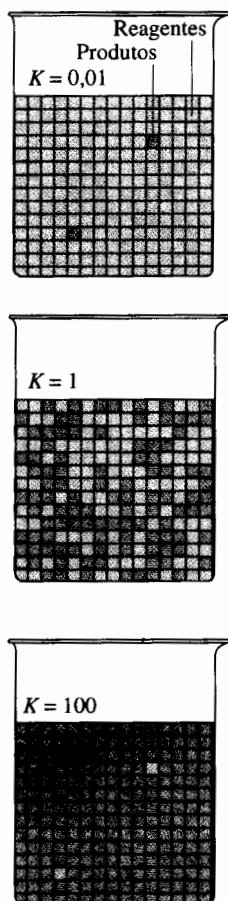
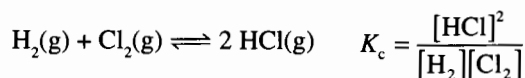
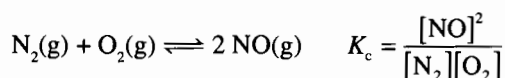



FIGURA 9.6 O valor da constante de equilíbrio indica se os reagentes ou os produtos são favorecidos. Neste diagrama, os reagentes são representados por quadrados azuis e os produtos por quadrados laranja. Observe que os reagentes são favorecidos quando K é baixo (topo), os produtos são favorecidos quando K é alto (embaixo) e os reagentes e produtos estão em quantidades quase iguais quando K está próximo a 1.

vamente abundantes no equilíbrio, o numerador será alto e o denominador baixo. Portanto, K é alto quando a mistura no equilíbrio está formada praticamente só por produtos. Em contraposição, quando o numerador é baixo e o denominador é alto, K é baixo e o equilíbrio é atingido após muito pouca reação ter ocorrido.

Por exemplo, considere a reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) \qquad K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

Experimentos mostram que $K = K_c = 4{,}0 \times 10^{18}$ a 500 K. Um valor de K tão alto nos diz que o sistema não alcança o equilíbrio até que a maior parte dos reagentes tenha sido convertida em HCl. Assim, esta reação tanto é rápida como favorável, porque ocorre de forma explosiva tão logo os reagentes sejam misturados e expostos à luz do sol. Agora considere o equilíbrio

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

Experimentalmente obtém-se $K = K_c = 3{,}4 \times 10^{-21}$ a 800 K. O valor muito pequeno de K_c implica que os reagentes N_2 e O_2 serão as espécies dominantes no sistema em equilíbrio.

Podemos resumir estes comentários como se segue (Fig. 9.6):

Valores altos de K (maiores que 10^3): o equilíbrio favorece os produtos.

Valores intermediários de K (aproximadamente no intervalo de 10^{-3} a 10^3): o equilíbrio não favorece os reagentes nem os produtos.

Valores baixos de K (menores que 10^{-3}): o equilíbrio favorece os reagentes.

O exemplo seguinte mostra como tornar essas observações quantitativas.

EXEMPLO 9.6 Calculando a composição no equilíbrio

Suponha que, em uma mistura em equilíbrio de HCl, Cl_2 e H_2, a concentração de H_2 seja $1{,}0 \times 10^{-11}$ mol·L^{-1} e que a do Cl_2 seja $2{,}0 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}. Qual é a concentração molar de HCl, no equilíbrio, a 500 K, dado $K_c = 4{,}0 \times 10^{18}$ para $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$?

ESTRATÉGIA No equilíbrio, as concentrações molares dos reagentes e produtos satisfazem a expressão para K_c. Portanto, rearranjamos a expressão para encontrar a concentração desconhecida e substituímos os dados.

SOLUÇÃO A expressão para K_c é dada no texto; para encontrar [HCl], temos que rearranjar a expressão para

$$[HCl] = \{K_c[H_2][Cl_2]\}^{1/2}$$

e substituir os dados

$$[HCl] = \{(4{,}0 \times 10^{18}) \times (1{,}0 \times 10^{-11}) \times (2{,}0 \times 10^{-10})\}^{1/2} = 0{,}089$$

Isto é, a concentração molar do HCl no equilíbrio é 0,089 mol·L^{-1}. Esse resultado significa que, no equilíbrio, a quantidade de produto no sistema é dominante comparado com a relativamente pequena quantidade de reagentes.

AUTOTESTE **9.9A** Suponha que as concentrações molares de H_2 e Cl_2 no equilíbrio sejam iguais a $1{,}0 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1} para ambos. Qual é a concentração molar de HCl no equilíbrio a 500 K, dado $K_c = 4{,}0 \times 10^{18}$?

[***Resposta***: [HCl] = $2{,}0 \times 10^{-3}$, em torno de 10^9 vezes maior que as concentrações de H_2 e Cl_2]

AUTOTESTE 9.9B Suponha que as concentrações molares de N_2 e O_2 na reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ a 800 K sejam iguais a 0,100 mol·L^{-1} para ambos. Qual é a concentração molar de NO no equilíbrio se $K = 3,4 \times 10^{-21}$ a 800 K?

Por que algumas reações têm constantes de equilíbrio altas e outras baixas? Podemos começar obtendo algum conhecimento desta diferença pelo uso da termodinâmica. Segue-se de $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$ e de $\Delta G_r° = -RT \ln K$ que

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r°}{RT} = -\frac{\Delta H_r°}{RT} + \frac{\Delta S_r°}{R}$$

Quando tomamos antilogarítmos de ambos os lados, obtemos

$$K = e^{-\Delta H_r°/RT} e^{\Delta S_r°/R} \qquad (15)$$

Vemos que se espera um valor pequeno de K se $\Delta H_r°$ for positivo. É portanto provável para uma reação endotérmica ter $K < 1$ e improvável que forme muito produto. Somente se $\Delta S_r°$ for alto e positivo podemos esperar $K > 1$ para uma reação endotérmica. Reciprocamente, se a reação for fortemente exotérmica, então $\Delta H_r°$ é alto e negativo. Agora podemos esperar $K > 1$ e o favorecimento dos produtos. Em outras palavras, podemos esperar que reações fortemente exotérmicas se completem. K será menor que 1 para reações exotérmicas somente se a entalpia da reação for pequena e a entropia da reação, fortemente negativa.

Se K é alto, então os produtos são favorecidos no equilíbrio; se K é baixo, então os reagentes são favorecidos. É provável que reações fortemente exotérmicas tenham constantes de equilíbrio altas.

9.6 A direção da reação

A questão que consideramos agora é como predizer se uma mistura reacional com uma concentração arbitrária tem tendência para formar mais produtos ou para se decompor em reagentes. Para responder essa questão, primeiro determinamos experimentalmente a constante de equilíbrio ou a calculamos a partir dos dados da energia livre padrão. Então calculamos o quociente da reação, Q, a partir da composição real da mistura reacional, como descrito na Seção 9.2. Para prever se uma mistura particular de reagentes e produtos terão tendência para produzir mais produtos ou mais reagentes, comparamos Q com K:

Se $Q > K$, a concentração dos produtos está muito alta (ou a concentração dos reagentes muito baixa) para o equilíbrio. Portanto, a reação tenderá a se processar na direção inversa, até os reagentes.

Se $Q < K$, a reação tende a se processar diretamente e formar produtos.

Se $Q = K$, a reação está em equilíbrio e não tem tendência a se processar em direção alguma.

Esse modelo está resumido na Figura 9.7

FIGURA 9.7 Os tamanhos relativos do quociente da reação Q e da constante de equilíbrio K indicam a direção na qual a reação tenderá. As flechas apontam dos reagentes para os produtos (esquerda) e dos produtos para os reagentes (direita). Não há tendência a mudanças quando o quociente torna-se igual à constante (centro).

O mesmo padrão é visto quando fazemos um gráfico da energia livre de reação em função das mudanças na composição, como fizemos na Figura 9.3. A reação tende a se processar até a composição no ponto mais baixo da curva, porque essa é a direção da diminuição da energia livre. A composição no ponto mais baixo da curva — o ponto de energia livre mínima — corresponde ao equilíbrio. Para um sistema em equilíbrio, qualquer mudança — seja na direção da reação direta ou da inversa — levará a um aumento na energia livre, assim nenhuma mudança será espontânea. Quando o mínimo da energia livre situa-se muito próximo dos produtos, o equilíbrio favorece fortemente os produtos e "encaminha-se para completeza" (Fig. 9.8a). Quando o mínimo da energia livre situa-se muito próximo dos reagentes, o equilíbrio favorece fortemente os reagentes e a reação "não caminha" (Fig. 9.8b).

A reação tem tendência a formar produtos se $Q < K$ e a formar reagentes se $Q > K$.

(a)

(b)

FIGURA 9.8 (a) A reação que apresenta um potencial para se completar é aquela na qual o mínimo da curva da energia livre situa-se próximo aos produtos puros. (b) A reação que tem pouca tendência para formar produtos é aquela na qual o mínimo da curva da energia livre situa-se próximo aos reagentes puros.

EXEMPLO 9.7 Prevendo a direção da reação

Uma mistura de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio, cada um a uma concentração de 0,0020 mol·L^{-1}, foi introduzida em um recipiente aquecido a 783 K. A essa temperatura, $K = 46$ para $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$. Prediga se o HI tem tendência para se formar ou não.

ESTRATÉGIA Precisamos calcular Q (ou Q_c) e compará-lo com K (ou K_c). Se $Q > K$, os produtos necessitam se decompor até suas concentrações se igualarem a K. O contrário é verdadeiro se $Q < K$: nesse caso, mais produtos necessitam se formar. Para esta reação, como $\Delta n = 0$, $Q = Q_c$.

SOLUÇÃO O quociente da reação é

$$Q = Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0{,}0020)^2}{(0{,}0020)\times(0{,}0020)} = 1{,}0$$

Como $Q < K$, conclui-se que a reação tenderá a formar mais produtos e consumir reagentes.

AUTOTESTE **9.10A** Uma mistura de H_2, N_2 e NH_3 com concentrações molares $3{,}0 \times 10^{-3}$, $1{,}0 \times 10^{-3}$ e $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, respectivamente, foi preparada e aquecida até 500 K, nessa temperatura $K_c = 62$ para a reação C. Decida se a amônia tende a se formar ou a se decompor.

[***Resposta***: $Q_c = 1{,}5 \times 10^5$; tende a se decompor]

AUTOTESTE **9.10B** Para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 298 K, $K = 0{,}98$. Uma mistura de N_2O_4 e NO_2 com pressões parciais iniciais de 2,4 e 1,2 bar, respectivamente, foi preparada a 298 K. Quais compostos terão tendência a aumentar sua pressão parcial?

9.7 As tabelas de equilíbrio

Em muitos casos, conhecemos a composição inicial da reação e são dadas informações aparentemente incompletas sobre a composição do equilíbrio. De fato, a informação que falta pode usualmente ser inferida pela estequiometria da reação. O caminho mais fácil é fazer uma **tabela de equilíbrio**, na qual sejam mostradas a composição inicial, as mudanças necessárias para atingir o equilíbrio e a composição final do equilíbrio.

EXEMPLO 9.8 Calculando a constante de equilíbrio para uma reação

Haber iniciou um experimento com um mistura consistindo de 0,500 mol·L^{-1} de N_2, e 0,800 mol·L^{-1} de H_2 e deixou-a atingir o equilíbrio com o produto, amônia. No equilíbrio, a uma certa temperatura, a concentração de NH_3 era de 0,150 mol·L^{-1}. Calcule a constante de equilíbrio K_c para esta reação nessa temperatura.

ESTRATÉGIA Comece sempre por escrever a equação química e a expressão para a constante de equilíbrio. Identifique as mudanças na concentração de uma substância e use a estequiometria da reação para calcular as mudanças nas outras substâncias. É conveniente fazer uma tabela com as colunas tendo como cabeçalho cada substância e as linhas dando as concentrações iniciais, as mudanças na concentração, e, ao final, a concentração no equilíbrio. Finalmente, substitua as concentrações do equilíbrio na expressão para K_c.

SOLUÇÃO Usamos a reação C e a expressão para K_c da Eq. 12. A equação química implica que 1 mol de $N_2 \simeq$ 2 mols NH_3 e 3 mols de $H_2 \simeq$ 2 mols de NH_3. Entretanto, devido à concentração molar de NH_3 aumentar a 0,150 mol·L^{-1} para atingir o equilíbrio, a concentração de N_2 diminui pela metade deste valor, ou 0,075 mol·L^{-1}, e a concentração de H_2 de 1,5 vezes, ou 0,225 mol·L^{-1}. A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litros, é portanto

	Espécies		
	N_2	H_2	NH_3
1. Concentração molar inicial	0,500	0,800	0
2. Variação na concentração molar	−0,075	−0,225	+0,150
3. Concentração molar no equilíbrio	0,425	0,575	0,150

Segue-se que

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0,150)^2}{(0,425)\times(0,575)^3} = 0,278$$

AUTOTESTE **9.11A** Uma amostra gasosa de N_2O_4 com uma pressão parcial inicial de 3,0 bar é preparada a uma certa temperatura e deixada para dissociar-se em moléculas de NO_2: $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$. Uma vez que o equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tenha-se estabelecido, verifica-se que a pressão parcial de N_2O_4 caiu para 1,0 bar. Use uma tabela de equilíbrio para encontrar a pressão parcial de NO_2 no equilíbrio e então calcule K.

[***Resposta***: P_{NO_2}= 4,0 bar; K = 16]

AUTOTESTE **9.11B** Nitrogênio e hidrogênio são deixados em um recipiente de volume 1,0 L para reagirem, no qual inicialmente não havia amônia. Quando o equilíbrio foi atingido a uma certa temperatura, as concentrações de NH_3, N_2 e H_2 no equilíbrio eram 0,40, 0,20 e 0,30 mol·L^{-1}, respectivamente. Quais eram as concentrações iniciais de N_2 e H_2?

Mais freqüentemente, nos são fornecidas a composição inicial e a constante de equilíbrio e solicitam-nos o cálculo da composição no equilíbrio. O procedimento é idêntico, mas escrevemos uma das mudanças desconhecidas como x e usamos a estequiometria da reação para encontrar as outras. O procedimento está resumido na Caixa de ferramentas 9.1 e ilustrado no exemplo que se segue.

Para calcular a composição no equilíbrio de uma reação, monte uma tabela de equilíbrio em termos de uma mudança x de uma das espécies, expresse a constante de equilíbrio em termos de x, e resolva a equação para x.

CAIXA DE FERRAMENTAS 9.1 Como montar e usar uma tabela de equilíbrio

Comece por escrever a equação química balanceada para o equilíbrio e a expressão correspondente para a constante de equilíbrio. Faça, então, uma tabela de equilíbrio para trabalhar através dos seguintes passos.

Passo 1 Monte uma tabela com colunas rotuladas pelas espécies que participam da reação. Na primeira linha, coloque a concentração molar inicial ou a pressão parcial de cada espécie. Este passo mostra como o sistema da reação é preparado. Como sempre, assuma as unidades da concentração molar (em mols por litros) e a pressão parcial (em bar). Omita sólidos e líquidos puros.

Passo 2 Escreva as mudanças na concentração molar ou pressões parciais que são necessárias para a reação atingir o equilíbrio.

É freqüente não conhecermos as mudanças, escrevemos então uma delas como x ou um múltiplo de x e usamos a estequiometria da reação para expressar as outras mudanças em termos deste x.

Passo 3 Escreva as concentrações molares ou pressões parciais no equilíbrio adicionando a mudança na concentração ou pressão parcial (do passo 2) ao valor inicial para cada substância (do passo 1).

Embora uma mudança na concentração possa ser positiva (aumento) ou negativa (diminuição), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Passo 4 Use a constante de equilíbrio para determinar o valor de x, a concentração molar ou a pressão parcial, desconhecida, no equilíbrio. Um bom hábito é a checar a resposta pela substituição da concentração ou pressão parcial na expressão de K.

Em alguns casos, a equação para x é uma equação quadrática da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

As duas possíveis soluções desta equação são

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Temos que decidir qual das duas soluções dadas pela expressão é válida (a com sinal positivo ou a com sinal negativo) vendo qual

solução é quimicamente possível. Veja o Exemplo 9.9 para uma ilustração deste procedimento.

Em outros casos, a equação x em termos de K pode ser muito complicada. Uma forma de resolver a equação é usar um computador ou o calculador de equilíbrio no CD que acompanha este livro. Uma técnica de aproximação pode simplificar muito os cálculos quando a mudança na concentração molar (x) é menor do que 5% das concentrações iniciais.* Para usar isso, assuma que x é desprezível quando adicionado ou subtraído de um número. Assim, podemos substituir todas as expressões como $A - x$ ou $A - 2x$, por exemplo, por A. Quando x aparece sozinho (quando não é adicionado ou subtraído de outro número), ele é deixado inalterado. Assim, uma expressão como $(0,1 - 2x)^2x$ simplifica-se para $(0,1)^2x$. No final dos cálculos, é importante verificar que o valor calculado de x é realmente menor que 5% dos valores iniciais. Se isso ocorre, então a aproximação é válida. Se não, devemos resolver a equação sem fazer a aproximação. O procedimento da aproximação é ilustrado no Exemplo 9.10.

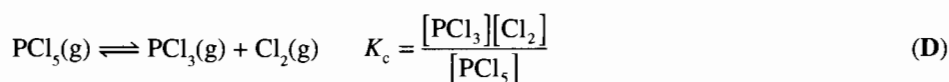
* Por que 5%? Porque estamos ignorando os coeficientes de atividade, as constantes de equilíbrio são somente aproximadas, e estamos julgando 5% ser o nível típico de imprecisão.

EXEMPLO 9.9 Calculando a composição no equilíbrio

Suponha que foram colocados 31,2 g de PCl_5 em um recipiente de 500 mL e que deixamos a amostra atingir o equilíbrio com seus produtos de decomposição tricloreto de fósforo e cloro a
250°C, quando $K = 78,3$. Todas as três substâncias são gasosas a 250°C. (a) Qual é a composição da mistura no equilíbrio em mols por litros? (b) Qual a porcentagem de decomposição do PCl_5?

ESTRATÉGIA (a) O procedimento geral é o mostrado na Caixa de ferramentas 9.1: escreva a equação química e a expressão para a constante de equilíbrio; então, monte uma tabela de equilíbrio usando x para designar a mudança na concentração molar da substância que se decompõe. Use a estequiometria da reação para expressar a concentração molar dos produtos da decomposição em termos de x. Encontre a quantidade de PCl_5 adicionada a partir da sua massa molar. Calcule a concentração molar pela divisão do número de mols de cada substância pelo volume do recipiente. Para converter K em K_c, determine Δn a partir da equação química e use a Eq. 14. (b) A quantidade de PCl_5 que reagiu é determinada a partir de x, a mudança na concentração. A quantidade que reagiu dividida pela quantidade original vezes 100% dá a porcentagem da decomposição.

SOLUÇÃO (a) A equação química é

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} \qquad \textbf{(D)}$$

A quantidade de PCl_5 adicionada é

$$\frac{31,2\,\text{g}}{208,22\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,150\,\text{mol}$$

A concentração molar inicial de PCl_5 é portanto

$$\text{Concentração molar de } PCl_5 = \frac{0,150\,\text{mol}}{0,500\,\text{L}} = 0,300\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Assim $[PCl_5] = 0,300$. Supomos que a mudança na concentração molar seja $-x$ mol·L^{-1}. Usando a equação química acima, montamos a seguinte tabela, com todas as concentrações em mol por litros:

	Espécies		
	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Passo 1 Concentração molar inicial	0,300	0	0
Passo 2 Variação na concentração molar	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Concentração molar no equilíbrio	$0,300 - x$	x	x

A estequiometria da reação implica que, se a concentração molar do PCl_5 diminui de x, então as concentrações molares de PCl_3 e de HCl_2 aumentam de x. Os valores no equilíbrio são as somas das concentrações iniciais, passo 1, e as mudanças na concentração, produzida pela reação, passo 2.

Passo 4 A substituição destes valores na expressão para a constante de equilíbrio nos dá

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{x \times x}{0,300 - x} = \frac{x^2}{0,300 - x}$$

Agora converta K para K_c. O valor de Δn a partir da equação balanceada é +1, assim pela técnica ilustrada no Exemplo 9.4 ($K_c = (RT)^{-\Delta n} K$), encontramos $K_c = 1{,}80$ a 523 K. De modo que devemos resolver

$$\frac{x^2}{0,300 - x} = 1,80$$

ou

$$x^2 + 1,80x - 0,540 = 0$$

A solução a partir da fórmula quadrática é (ver Caixa de ferramentas 9.1):

$$x = \frac{-1,80 \pm \sqrt{(1,80)^2 - 4(1)(-0,540)}}{2} = 0,262 \quad \text{ou} \quad -2,06$$

Como as concentrações tem que ser positivas e devido (do passo 3) a x ser a concentração molar de cada um dos produtos, selecionamos 0,262 como a solução. E segue-se que no equilíbrio

$$[PCl_5] = 0,300 - x = 0,300 - 0,262 = 0,038$$

$$[PCl_3] = x = 0,262$$

$$[Cl_2] = x = 0,262$$

Isto é, as concentrações de PCl_5, PCl_3 e Cl_2 são 0,038, 0,262 e 0,262 mol·L^{-1}, respectivamente. Para verificar se estas concentrações são consistentes com a constante de equilíbrio, usamos estes valores para calculá-la:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{0,262 \times 0,262}{0,038} = 1,8$$

que é o mesmo valor utilizado. (b) A quantidade de PCl_5 que foi decomposta é igual a x vezes o volume: 0,262 mol·L^{-1} × 0,500 L = 0,131 mol. A quantidade presente inicialmente era de 0,150 mol, assim a porcentagem de decomposição é

$$\frac{0,131\,\text{mol}}{0,150\,\text{mol}} \times 100\% = 87,3\%$$

87,3% de PCl_5 foi decomposto no equilíbrio.

AUTOTESTE 9.12A Cloreto de bromo, BrCl, decompõe-se em bromo e cloro e atinge o equilíbrio $2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$, para o qual $K_c = 32$ a 500 K. Se inicialmente BrCl puro está presente a uma concentração de $3{,}30 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, qual é sua concentração molar no equilíbrio?

[***Resposta***: 3×10^{-4} mol·L^{-1}]

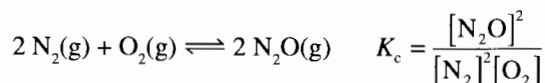
AUTOTESTE 9.12B Cloro e flúor reagem a 2.500 K para produzir ClF e atingem o equilíbrio $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,ClF(g)$ com $K_c = 20$. Se 0,200 mol de Cl_2, 0,100 mol de F_2 e 0,100 mol de ClF são adicionados a um recipiente de 1,00 L e deixados para atingir o equilíbrio a 2.500 K, qual é a concentração molar de ClF no equilíbrio?

EXEMPLO 9.10 Calculando a composição no equilíbrio por aproximação

Sob certas condições, nitrogênio e oxigênio reagem para formar óxido de dinitrogênio, N_2O. Suponha que uma mistura de 0,482 mol de N_2 e 0,933 mol de O_2 seja colocada em um recipiente de 10,0 L de volume e deixada para formar N_2O a uma temperatura para a qual $K_c = 2{,}0 \times 10^{-13}$. Qual será a composição da mistura no equilíbrio?

ESTRATÉGIA Proceda exatamente como estabelecido na Caixa de ferramentas 9.1. Entretanto, devido K_c ser muito baixo, podemos esperar que muito pouco N_2O seja produzido, isto sugere que termos como $A - x$ possa ser aproximado para o próprio A.

SOLUÇÃO O equilíbrio é

$$2\,N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2O(g) \qquad K_c = \frac{[N_2O]^2}{[N_2]^2[O_2]}$$

As concentrações molares iniciais são

$$\text{Concentração molar de } N_2 = \frac{0{,}482\,\text{mol}}{10{,}0\,\text{L}} = 0{,}0482\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{Concentração molar de } O_2 = \frac{0{,}933\,\text{mol}}{10{,}0\,\text{L}} = 0{,}0933\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Por não existir N_2O presente inicialmente, a tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

	Espécies		
	N_2	O_2	N_2O
Passo 1 Concentração molar inicial	0,0482	0,0933	0
Passo 2 Variação na concentração molar	$-2x$	$-x$	$+2x$
Passo 3 Concentração molar no equilíbrio	$0{,}0482 - 2x$	$0{,}0933 - x$	$2x$

Passo 4 Substituição da última linha da tabela na expressão para K_c

$$K_c = \frac{[N_2O]^2}{[N_2]^2[O_2]} = \frac{(2x)^2}{(0{,}0482 - 2x)^2(0{,}0933 - x)}$$

Quando rearranjada, esta torna-se uma equação cúbica (uma equação em x^3). É difícil resolver equações cúbicas exatamente, mas um calculador gráfico ou o calculador incluído no CD que acompanha esse livro pode ser usado. Se estas ajudas para os cálculos não estão disponíveis, podemos usar o seguinte procedimento para estimar a resposta. Como K_c é muito baixo, supomos que x irá se tornar tão baixo que podemos substituir $0{,}0482 - 2x$ por 0,0482 e $0{,}0933 - x$ por 0,0933. Estas aproximações simplificam a equação acima para

$$K_c \approx \frac{(2x)^2}{(0{,}0482)^2(0{,}0933)}$$

Essa equação é facilmente resolvida ao rearranjá-la em

$$x \approx \sqrt{\frac{(0{,}0482)^2 \times 0{,}0933 \times K_c}{4}}$$

Como $K_c = 2{,}0 \times 10^{-13}$ obtemos

$$x \approx \sqrt{\frac{(0{,}0482)^2 \times 0{,}0933 \times (2{,}0 \times 10^{-13})}{4}} = 3{,}3 \times 10^{-9}$$

O valor de x é muito baixo comparado com 0,0482 (menor que 5%), assim a aproximação é válida. Concluímos que, no equilíbrio,

$$[N_2] = 0{,}0482 - 2x \approx 0{,}0482$$

$$[O_2] = 0{,}0933 - x \approx 0{,}0933$$

$$[N_2O] = 2x \approx 6{,}6 \times 10^{-9}$$

Portanto, as concentrações de N_2, O_2 e N_2O no equilíbrio são dadas como sendo 0,0482, 0,0933 e $6{,}6 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}, respectivamente. Quando substituídos na expressão completa para a constante de equilíbrio, esses valores dão $K_c = 2{,}0 \times 10^{-13}$, em excelente acordo com o valor experimental.

AUTOTESTE **9.13A** As concentrações iniciais de nitrogênio e hidrogênio são 0,010 e 0,020 mol·L^{-1}, respectivamente. A mistura é aquecida até a temperatura na qual $K_c = 0{,}11$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. Qual é a composição da mistura no equilíbrio?

[***Resposta***: 0,010 mol·L^{-1} de N_2; 0,020 mol·L^{-1} de H_2; $9{,}4 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1} de NH_3]

AUTOTESTE **9.13B** O gás cloreto de hidrogênio é adicionado a um recipiente contendo iodo sólido até sua concentração atingir 0,012 mol·L^{-1}. Assuma que ainda resta I_2. Na temperatura do experimento, $K_c = 3{,}5 \times 10^{-32}$ para $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$. Qual é a composição da mistura no equilíbrio?

A resposta do equilíbrio às mudanças nas condições

Como os equilíbrios são dinâmicos, eles respondem a mudanças nas condições. Esta característica nos dá um certo grau de controle sobre a composição do equilíbrio. Quando adicionamos ou removemos um reagente, o valor de ΔG_r sofre uma variação e a composição muda até que $\Delta G_r = 0$ novamente. A composição também pode variar em resposta a mudanças na pressão ou na temperatura. Nas seções seguintes, veremos como Haber usou estas respostas para manipular o equilíbrio entre a amônia, o nitrogênio e o hidrogênio para aumentar a produção da amônia.

É relativamente fácil prever como a composição de uma reação em equilíbrio tende a mudar quando as condições são alteradas. O químico francês Henri Le Chatelier (Fig. 9.9) identificou os princípios gerais:

O princípio de Le Chatelier: Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, o equilíbrio tende a se ajustar para minimizar o efeito desta perturbação.

Este princípio empírico, no entanto, não é mais do que uma regra prática. Isto não nos fornece uma explicação ou previsão quantitativa. Entretanto, veremos que é consistente com a termodinâmica; e, ao desenvolvermos isto, veremos a mais poderosa conclusão *quantitativa* que pode ser extraída a partir da termodinâmica.

9.8 A adição e a remoção de reagentes

Iniciamos por considerar mudanças na composição do sistema. Vamos supor que a reação de síntese da amônia tenha atingido o equilíbrio na reação C. Agora suponha bombearmos mais gás hidrogênio. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação tenderá a minimizar o aumento no número de moléculas de hidrogênio. O hidrogênio tenderá a reagir com o nitrogênio. Como resultado, uma quantidade adicional de amônia será formada. Se, ao invés de hidrogênio, adicionássemos amônia, então a reação tenderia a formar reagentes às custas da amônia adicionada (Fig. 9.10).

Podemos explicar termodinamicamente estas respostas considerando os valores relativos de Q e K (Fig. 9.11). Quando reagentes são adicionados, o quociente da reação Q diminui abaixo de K momentaneamente, devido a concentração dos reagentes aparecerem no denominador de Q. Como temos visto, quando $Q < K$, a reação responde com a formação de produtos. Igualmente, quando produtos são adicionados, Q eleva-se acima de K momentaneamente,

FIGURA 9.9 Henri Le Chatelier (1850 – 1936)

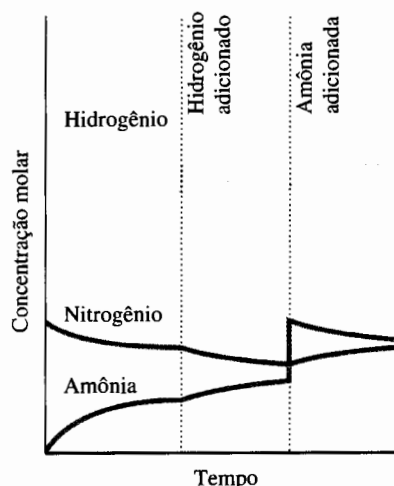
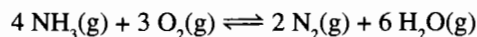



FIGURA 9.10 Estes gráficos mostram os tipos de variações que podem ser esperadas na composição quando excessos de hidrogênio, e portanto amônia, são adicionados a uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio. Observe que a adição de hidrogênio resulta na formação de amônia, ao passo que a adição da amônia resulta na decomposição de pequenas quantidades de amônia. Em cada caso, a mistura ajusta-se em uma composição de acordo com a constante de equilíbrio.

devido aos produtos aparecerem no numerador. Então, devido $Q > K$, a reação responde com a formação de reagentes às custas do consumo de produtos até que $Q = K$ novamente. É importante compreender que K é uma constante que não é alterada pelas mudanças nas concentrações. Somente o valor de Q é alterado.

EXEMPLO 9.11 Prevendo o efeito da adição ou remoção de reagentes e produtos

Considere o equilíbrio

$$4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

Preveja o efeito sobre cada concentração no equilíbrio de (a) a adição de N_2; (b) a remoção de NH_3; (c) a remoção de H_2O.

ESTRATÉGIA O princípio de Le Chatelier implica que o equilíbrio tende a minimizar o efeito de uma mudança. Portanto, quando uma substância é adicionada, a reação tende a reduzir a concentração desta substância. Quando a substância é removida, a reação tende a restituí-la.

SOLUÇÃO (a) A adição de N_2 na reação em equilíbrio faz a reação se deslocar na direção que minimiza o aumento de N_2. Portanto, a reação desloca-se para a formação dos reagentes. Formando mais reagentes, aumenta a quantidade de NH_3 e O_2 enquanto diminui a quantidade de H_2O. A concentração de N_2 permanece ligeiramente mais alta do que seu valor original no equilíbrio mas mais baixa do que sua concentração imediatamente após a quantidade de N_2 ter sido fornecida. (b) Quando o NH_3 é removido do sistema em equilíbrio, a reação desloca-se para minimizar esta perda. A reação tende a aumentar a quantidade de O_2 e diminuir as quantidades de N_2 e H_2O. A concentração de NH_3 será um pouco mais baixa do que seu valor original no equilíbrio mais não tão baixa como foi imediatamente após a remoção de NH_3. (c) A remoção de H_2O desloca o equilíbrio na direção dos produtos para repor (parcialmente) a quantidade removida. Esse deslocamento aumenta a quantidade de N_2 enquanto diminui a quantidade de NH_3 e O_2. A concentração de H_2O será um pouco mais baixa do que seu valor original.

AUTOTESTE 9.14A Considere o equilíbrio $SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$. Preveja o efeito sobre o equilíbrio de (a) a adição de NO; (b) a remoção de SO_2; (c) a adição de NO_2.

[*Resposta*: O equilíbrio tende a se deslocar para (a) produtos; (b) produtos; (c) reagentes.]

AUTOTESTE 9.14B Considere o equilíbrio $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Preveja o efeito sobre o equilíbrio de (a) a adição de H_2; (b) a remoção de CH_3OH; (c) a remoção de CO.

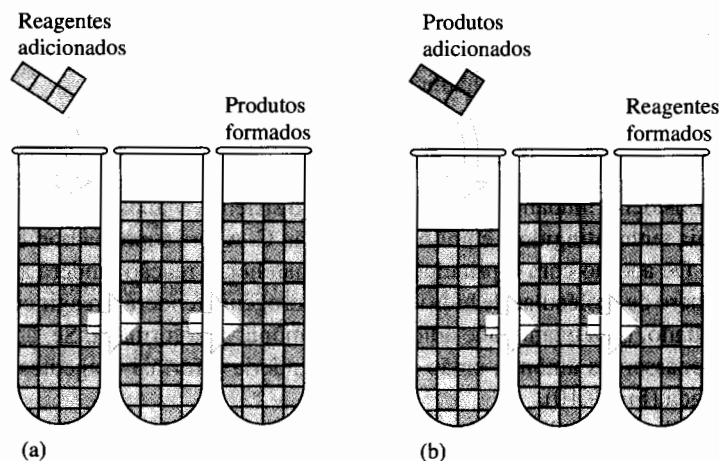



FIGURA 9.11 (a) Quando um reagente (azul) é adicionado a uma reação em equilíbrio, haverá uma tendência de formar produtos. (b) Quando um produto (amarelo) é adicionado, reagentes tendem a se formarem. Para esta reação, usamos $K = 1$ para um equilíbrio da forma azul $\rightleftharpoons$ amarelo.

O princípio de Le Chatelier sugere um bom caminho para assegurar que a reação continue gerando uma substância: simplesmente remover os produtos quando eles são formados. Em sua contínua perseguição pelo equilíbrio, as reações geram mais produtos. Processos industriais raramente atingem o equilíbrio, justamente por esta razão. Na síntese comercial da amônia, por exemplo, a amônia pode ser continuamente removida através da sua dissolução em água; tanto o nitrogênio como o hidrogênio são insolúveis em água e assim continua a produção de mais produto. Em sistemas aquosos, uma substância é freqüentemente removida por reações químicas. Reações em sistema vivos também tendem a permanecer longe do equilíbrio, graças à troca incessante de produtos e reagentes com o meio. A divisão do soluto entre dois solventes é outro exemplo de tendência para o equilíbrio (Técnica Principal 4).

▶▶ Para exemplos, ver a discussão do efeito da formação de complexos sobre a solubilidade, Seção 11.15.

Quando um reagente é adicionado a uma mistura em equilíbrio, a reação tende a formar produtos. Quando um reagente é removido, mais reagente tende a se formar. Quando um produto é adicionado, a reação tende a formar reagentes. Quando um produto é removido, mais produto é formado.

EXEMPLO 9.12 Calculando a composição no equilíbrio após a adição de um reagente

Suponha que a mistura em equilíbrio no Exemplo 9.9 seja perturbada pela adição de 0,100 mol de $Cl_2(g)$ ao recipiente de 0,500 L; então o sistema será mais uma vez deixado para que atinja o equilíbrio. Use estas informações e os dados do Exemplo 9.9 para calcular a nova composição do equilíbrio.

ESTRATÉGIA O procedimento geral é como o contido na Caixa de ferramentas 9.1. Escreva a equação química e a expressão para a sua constante de equilíbrio, monte uma tabela de equilíbrio, usando as concentrações imediatamente após a adição do reagente (antes de qualquer reação acontecer) como as concentrações iniciais. A concentração inicial da substância adicionada é a soma da inicial e a quantidade adicionada dividida pelo volume. Use um múltiplo de x para designar a mudança na concentração molar de cada substância. Devido a um produto ter sido adicionado, esperamos que a reação ocorra na direção dos reagentes. Obtenha as concentrações de equilíbrio, o valor de K_c e a equação balanceada do Exemplo 9.9.

SOLUÇÃO A equação química é a D no Exemplo 9.9. A concentração molar inicial no equilíbrio de PCl_5 e PCl_3 do Exemplo 9.9 são $[PCl_5] = 0{,}038$ e $[PCl_3] = 0{,}262$ e o volume do recipiente é dado como 0,500 L. O número de mols de $Cl_2(g)$ no recipiente antes da adição é $(0{,}262\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times 0{,}500\ \text{L} = 0{,}131$ mols. Após a adição de 0,100 mol $Cl_2(g)$ e antes de qualquer reação acontecer, a concentração molar de $Cl_2(g)$ é

$$\text{Concentração molar de } Cl_2 = \frac{(0{,}100 + 0{,}131)\,\text{mol}}{0{,}500\,\text{L}} = 0{,}462\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Então $[Cl_2] = 0{,}462$ inicialmente. Supomos que a mudança na concentração molar de Cl_2 e PCl_3 seja $-x$ mol·L^{-1}, porque espera-se que a concentração dos produtos diminua. Usando a equação acima, montamos a seguinte tabela, com todas as concentrações em mols por litro:

	Espécies		
	PCl_5	**PCl_3**	**Cl_2**
Passo 1 Concentração molar inicial	0,038	0,262	0,462
Passo 2 Variação na concentração molar	$+x$	$-x$	$-x$
Passo 3 Concentração molar no equilíbrio	$0{,}038 + x$	$0{,}262 - x$	$0{,}462 - x$

Passo 4 A substituição desses valores no equilíbrio na expressão para a constante de equilíbrio dará

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0,262 - x) \times (0,462 - x)}{0,038 + x} = \frac{0,121 - 0,724x + x^2}{0,038 + x}$$

Do Exemplo 9.9, sabemos que K_c = 1,80. A expressão então é rearranjada para a equação quadrática

$$x^2 - 2,52x + 0,053 = 0$$

As raízes desta equação são 2,5 e 0,021. Devido a 0,262 – x ser a concentração molar de PCl_3 no equilíbrio, e todas as concentrações serem positivas, selecionamos x = 0,021 como a solução aceitável. Segue-se que, no equilíbrio,

$$[PCl_5] = 0,038 + x = 0,038 + 0,021 = 0,059$$

$$[PCl_3] = 0,262 - x = 0,262 - 0,021 = 0,241$$

$$[Cl_2] = 0,4602 - x = 0,462 - 0,021 = 0,441$$

Isto é, as novas concentrações no equilíbrio de PCl_5, PCl_3 e Cl_2 são 0,059, 0,241 e 0,441 mol·L^{-1} respectivamente. (*Verifique*: estas concentrações dão K_c = 1,8, em bom acordo com o valor de K_c usado.) Note que a concentração do reagente aumentou e as concentrações dos produtos diminuíram em relação aos seus valores iniciais. Embora a concentração de Cl_2 seja menor do que era antes de adicionar mais Cl_2, ela é maior que a concentração original no equilíbrio.

AUTOTESTE **9.15A** Suponha que a mistura em equilíbrio no Exemplo 9.10 seja perturbada pela adição de 3,00 mol de N_2O(g) e mais uma vez deixada para atingir o equilíbrio. Use esta informação e os dados do Exemplo 9.10 para calcular a nova composição da mistura no equilíbrio.

[***Resposta***: 0,0482 mol·L^{-1} de N_2; 0,0933 mol·L^{-1} de O_2; $2,7 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} de N_2O]

AUTOTESTE **9.15B** Os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia atingiram o equilíbrio em um recipiente de 1,00 L a 298 K. As pressões parciais no equilíbrio são 0,080 atm para o N_2, 0,050 atm para o H_2 e 2,60 atm para o NH_3. Para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K = 6,8 \times 10^5$. Calcule as novas pressões parciais no equilíbrio se metade do NH_3 for removido do recipiente e o equilíbrio for reestabelecido.

FIGURA 9.12 O princípio de Le Chatelier prevê que, quando a reação em equilíbrio é comprimida, o número de moléculas na fase gasosa tenderá a diminuir. Esse diagrama ilustra o efeito da compressão sobre o equilíbrio de dissociação de uma molécula diatômica. Observe o aumento na concentração relativa das moléculas diatômicas quando o sistema é comprimido.

9.9 Comprimindo uma mistura reacional

Um equilíbrio em fase gasosa reage à compressão — uma redução no volume — do recipiente de reação. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a composição tenderá a mudar de forma que minimize o resultado do aumento da pressão. Por exemplo, na formação de NH_3 a partir de N_2 e H_2, 4 mols de moléculas reagentes produzem 2 mols de moléculas produtos. A reação direta, portanto, diminui o número de moléculas no recipiente e então a pressão. Segue-se que, quando a mistura é comprimida, a composição do equilíbrio tenderá a deslocar-se na direção dos produtos, porque minimiza o aumento da pressão (Fig. 9.12). A expansão resulta em uma resposta contrária, favorece a decomposição dos produtos. Haber compreendeu que, para aumentar o rendimento da amônia, ele necessitaria conduzir a reação à alta pressão. O processo industrial real usa pressões de 250 atm ou mais (Fig. 9.13).

EXEMPLO 9.13 Prevendo o efeito da compressão sobre um equilíbrio

Preveja o efeito da compressão sobre a composição em equilíbrio da mistura de reações no qual os equilíbrios (a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ e (b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ foram estabelecidos.

ESTRATÉGIA A reação ocorrerá na direção que reduz o aumento na pressão. Uma olhada na equação química mostra qual direção corresponde à diminuição do número de moléculas em fase gasosa.

FIGURA 9.13 Um dos recipientes de alta pressão dentro dos quais a síntese catalítica da amônia acontece.

SOLUÇÃO (a) Na reação inversa, duas moléculas de NO_2 se combinam para formar uma molécula de N_2O_4. Então a compressão favorece a formação de N_2O_4. (b) Como nenhuma direção corresponde a uma redução no número de moléculas em fase gasosa, comprimir a mistura terá pouco efeito sobre a composição da mistura no equilíbrio.

AUTOTESTE **9.16A** Preveja o efeito da compressão sobre o equilíbrio na reação $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$.

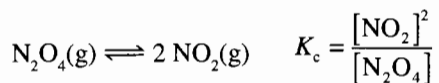
[***Resposta***: Favorece os reagentes.]

AUTOTESTE **9.16B** Preveja o efeito da compressão sobre o equilíbrio de uma mistura na qual o diamante e o grafite estão em equilíbrio. Considere as densidades relativas dos dois sólidos, os quais são 3,5 $g{\cdot}cm^{-3}$ para o diamante e 2,0 $g{\cdot}cm^{-3}$ para o grafite.

Podemos explicar o efeito da compressão sobre uma mistura em equilíbrio mostrando que, comprimindo um sistema, mudamos momentaneamente Q, e a reação tenderá a ajustar-se na direção que reestabelece Q ao valor de K.

Como fazemos isso?

Suponha que queremos descobrir o efeito da compressão sobre o equilíbrio no Exemplo 9.13a:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Primeiro, expressamos K_c em termos do volume do sistema. A concentração molar de cada gás é a quantidade, n, deste gás dividida pelo volume, V, do recipiente de reação:

$$[NO_2] = \frac{n_{NO_2}}{V} \qquad [N_2O_4] = \frac{n_{N_2O_4}}{V}$$

Então, a expressão para a constante de equilíbrio tem a forma

$$K_c = \frac{(n_{NO_2}/V)^2}{n_{N_2O_4}/V} = \frac{n_{NO_2}^{\ 2}}{n_{N_2O_4}} \times \frac{1}{V} \qquad (16)$$

Para esta expressão permanecer constante quando o volume do sistema for reduzido, a razão $n(NO_2)^2/n(N_2O_4)$ deverá diminuir. Isto é, a quantidade de NO_2 deverá diminuir e a quantidade de N_2O_4 deverá aumentar. Entretanto, como vimos antes, quando o volume do sistema diminui, o equilíbrio muda para um número total menor de moléculas gasosas.

Suponha que aumentássemos a pressão total interna do recipiente da reação bombeando argônio ou algum outro gás inerte sem diminuir o volume. Os gases reagentes continuariam ocupando o mesmo volume, então suas concentrações molares individuais e suas pressões parciais permaneceriam inalteradas apesar da presença de um gás inerte. Neste caso, portanto, se os gases podem ser considerados como ideais, a composição no equilíbrio não é afetada.

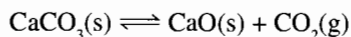
A compressão de uma mistura reacional no equilíbrio tende a deslocar a reação na direção em que reduz o número de moléculas em fase gasosa; o aumento da pressão pela introdução de um gás inerte não terá efeito algum sobre a composição no equilíbrio.

9.10 A temperatura e o equilíbrio

Podemos ver na Tabela 9.1 que a constante de equilíbrio depende da temperatura. Experimentalmente, verifica-se que, para uma reação exotérmica, a formação de produtos é favorecida pela diminuição da temperatura. Reciprocamente, para uma reação endotérmica, os produtos são favorecidos pelo aumento na temperatura.

O princípio de Le Chatelier é consistente com estas observações. Podemos imaginar o aquecimento gerado por uma reação exotérmica, como ajuda para a compensação do abaixamento da temperatura. Similarmente, podemos imaginar o calor absorvido em uma reação endotérmica como sendo uma ajuda para compensar um aumento na temperatura. Em outras palavras, aumentando a temperatura de uma reação o equilíbrio se deslocará na direção da reação endotémica. A explicação da observação, todavia, deverá ser encontrada no fato de que a constante de equilíbrio de uma reação varia com a temperatura.

Um exemplo é a decomposição de carbonatos. Uma reação tal como

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

é fortemente endotérmica no sentido direto da reação e uma apreciável pressão parcial de dióxido de carbono está presente no equilíbrio somente se a temperatura for alta. Por exemplo, a 800°C, a pressão parcial é de 0,22 atm no equilíbrio. Se o aquecimento ocorre em um recipiente aberto, essa pressão parcial nunca é atingida porque o equilíbrio nunca é atingido. O gás é levado embora, e o carbonato de cálcio decompõe-se completamente, deixando um resíduo sólido de CaO — assim como a água se evapora completamente em um recipiente aberto. Entretanto, se o ambiente ainda estiver rico em dióxido de carbono tal que sua pressão parcial exceda 0,22 atm, então nenhuma decomposição ocorrerá: para toda molécula de CO_2 que é formada, uma é convertida a carbonato. Esse processo dinâmico é provavelmente o que acontece sobre a superfície de Vênus (Fig. 9.14), onde a pressão parcial do dióxido de carbono é em torno de 87 atm. Essa alta pressão tem levado à especulação de que a superfície do planeta é rica em carbonatos, apesar da sua alta temperatura (em torno de 500°C).

Aumentando a temperatura de uma reação exotérmica haverá favorecimento da formação de reagentes; aumentando a temperatura de uma reação endotérmica haverá favorecimento da formação de produtos.

EXEMPLO 9.14 Prevendo o efeito da temperatura sobre um equilíbrio

Um dos estágios na produção de ácido sulfúrico é a formação do trióxido de enxofre pela reação do SO_2 com O_2 na presença de um catalisador de óxido de vanádio(V). Preveja como a composição de trióxido de enxofre, no equilíbrio, tenderá a mudar quando a temperatura é aumentada.

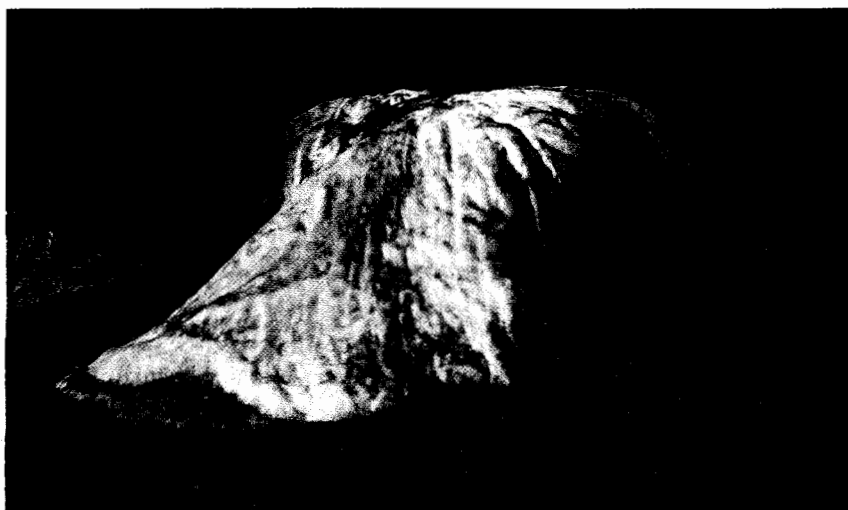
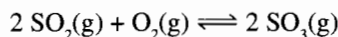



FIGURA 9.14 Uma imagem de radar da superfície de Vênus. Embora as rochas estejam muito quentes, a pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera é tão grande que os carbonatos podem ser abundantes.

ESTRATÉGIA Aumentando a temperatura de uma mistura em equilíbrio haverá tendência de deslocamento na direção endotérmica da reação. Uma entalpia de reação positiva indica que a reação é endotérmica no sentido direto. Uma entalpia da reação negativa indica que a reação é endotérmica no sentido inverso. Para encontrar a entalpia-padrão de reação, use as entalpias-padrão de formação dadas no Apêndice 2A.

SOLUÇÃO A equação química é

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

A entalpia-padrão de reação da reação direta é

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(SO_3,g) - 2\Delta H_f^\circ(SO_2,g)\\ &= 2 \times (-395{,}72\ kJ{\cdot}mol^{-1}) - 2 \times (-296{,}83\ kJ{\cdot}mol^{-1})\\ &= -\ 197{,}78\ kJ{\cdot}mol^{-1}\end{aligned}$$

como a formação do SO_3 é exotérmica, a reação inversa é endotérmica. Então, o aumento da temperatura da mistura no equilíbrio favorece a decomposição de SO_3 em SO_2 e O_2.

AUTOTESTE **9.17A** Preveja o efeito do aumento da temperatura sobre a composição no equilíbrio da reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$. Ver os dados no Apêndice 2A.

[***Resposta***: Favorece o NO_2.]

AUTOTESTE **9.17B** Preveja o efeito da diminuição da temperatura sobre a composição no equilíbrio da reação $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$. Veja os dados no Apêndice 2A.

A relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre padrão da reação na Eq. 10 aplica-se para qualquer temperatura. Portanto, devemos ser capazes de usá-la para relacionar a constante de equilíbrio em uma temperatura ao seu valor em outra temperatura. Desta maneira, obtemos uma versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura.

Como fazemos isso?

A equação 10 permite-nos escrever a relação entre a energia livre de reação e a constante de equilíbrio a duas temperaturas, T_1 e T_2:

$$\Delta G_{r,1}^\circ = -RT_1 \ln K_1 \qquad \Delta G_{r,2}^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

Essas duas expressões são rearranjadas para

$$\ln K_1 = \frac{\Delta G_{r,1}^\circ}{RT_1} \qquad \ln K_2 = \frac{\Delta G_{r,2}^\circ}{RT_2}$$

Subtraindo a segunda da primeira temos

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta G_{r,1}{}^{\circ}}{T_1} - \frac{\Delta G_{r,2}{}^{\circ}}{T_2}\right)$$

Neste ponto, introduzimos a definição de $\Delta G_r{}^{\circ}$ em termos de $\Delta H_r{}^{\circ}$ e $\Delta S_r{}^{\circ}$:

$$\Delta G_{r,1}{}^{\circ} = \Delta H_{r,1}{}^{\circ} - T_1\Delta S_{r,1}{}^{\circ} \qquad \Delta G_{r,2}{}^{\circ} = \Delta H_{r,2}{}^{\circ} - T_1\Delta S_{r,2}{}^{\circ}$$

o que dá

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{r,1}{}^{\circ} - T_1\Delta S_{r,1}{}^{\circ}}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}{}^{\circ} - T_2\Delta S_{r,2}{}^{\circ}}{T_2}\right)$$

$$= -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{r,1}{}^{\circ}}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}{}^{\circ}}{T_2} - \Delta S_{r,1}{}^{\circ} + \Delta S_{r,2}{}^{\circ}\right)$$

É razoável assumir que $\Delta H_r{}^{\circ}$ e $\Delta S_r{}^{\circ}$ são aproximadamente independentes da temperatura sobre a faixa de temperatura de interesse. Quando fazemos esta aproximação, as entropias de reação são canceladas, e obtemos

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_r{}^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Agora multiplicamos por – 1, usamos ln a – ln b = ln(a/b), e obtemos a **equação de van't Hoff**:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r{}^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (17)$$

◄◄ Esta equação é algumas vezes chamada de *isocórica de van't Hoff*, para distingui-la da equação da pressão osmótica de van't Hoff (Seção 8.18). Uma isocórica é um gráfico de uma equação para um processo a volume constante.

Na expressão, K_1 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_1 e K_2 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_2.

Vamos ver como a equação de van't Hoff leva em consideração o princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura sobre um equilíbrio. Suponha que a reação é endotérmica, então $\Delta H_r{}^{\circ}$ é positivo. Se T_2 é maior que T_1, $1/T_2$ é menor que $1/T_1$, então o termo entre parênteses é também positivo. Portanto, ln (K_2/K_1) é positivo, o qual implica que K_2/K_1 é maior que 1, e portanto que a constante de equilíbrio K_2 é maior que K_1. Em outras palavras, um aumento na temperatura favorece a formação de produtos se a reação for endotérmica. O efeito oposto é previsto para uma reação exotérmica porque $\Delta H_r{}^{\circ}$ é então negativo.

Uma precaução: quando usamos a equação de van't Hoff para reações em fase gasosa, a constante de equilíbrio deve ser K, não K_c. Se desejamos um novo valor de K_c para uma reação em fase gasosa, usamos a equação de van't Hoff para calcular, primeiro, o novo valor K, e então convertemos K em K_c usando a Eq. 14.

EXEMPLO 9.15 Prevendo o valor de uma constante de equilíbrio a diferentes temperaturas

A constante de equilíbrio K para a síntese da amônia (reação C) é $6{,}8 \times 10^5$ a 298 K. Preveja seu valor a 400 K.

ESTRATÉGIA A síntese da amônia é exotérmica, então esperamos que a constante de equilíbrio seja menor à temperatura mais alta. Para usar a equação de van't Hoff, necessitamos da entalpia-padrão de reação, a qual pode ser calculada a partir da entalpia-padrão de formação no Apêndice 2A.

SOLUÇÃO A entalpia-padrão de reação para a reação direta em C é

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(NH_3,g) - \Delta H_f^\circ(N_2,g) - 3\Delta H_f^\circ(H_2,g)$$
$$= 2\,(-46,11\ kJ{\cdot}mol^{-1}) = -92,22\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Portanto, a partir da Eq. 17,

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{-9,222\times10^4\ J{\cdot}mol^{-1}}{8,3145\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}\right)\left(\frac{1}{298\,K}-\frac{1}{400\,K}\right) = -9,49$$

E segue-se que

$$K_2 = K_1 e^{-9,49} = (6,8\times10^5)\times e^{-9,49} = 51$$

A resposta é próxima do valor experimental 41 na Tabela 9.1. Não é a mesma porque ΔH_r° pode mudar na faixa de temperatura em questão.

AUTOTESTE **9.18A** A constante de equilíbrio K para $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$ é $2,5\times10^{-25}$ a 298 K. Preveja seu valor a 500 K.

[***Resposta***: $2,5\times10^{-11}$]

AUTOTESTE **9.18B** A constante de equilíbrio K para $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ é 78,3 a 523 K. Preveja seu valor a 800 K.

9.11 Os catalisadores e as realizações de Haber

▶▶ A função do catalisador é discutida em detalhes na Seção 13.14.

Um **catalisador** é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem estar sendo consumido por ela. Veremos mais um pouco de catalisadores quando discutirmos velocidade de reação. Contudo, é importante estarmos atentos a que, neste estágio, um catalisador não tem efeito sobre a composição de equilíbrio de uma reação. Um catalisador pode acelerar a velocidade na qual uma reação atinge o equilíbrio, mas ele não afeta a composição no equilíbrio. Atua fornecendo uma rota mais rápida para o mesmo destino.

Um catalisador aumenta a velocidade em ambos os sentidos da reação pela mesma quantidade. Portanto, o equilíbrio dinâmico não é afetado. A justificativa termodinâmica desta observação é baseada no fato de que a constante de equilíbrio depende somente da temperatura e do valor de ΔG_r°. A energia livre padrão de reação depende somente das identidades dos reagentes e produtos, e independe da velocidade ou da presença de qualquer substância que não aparece na equação química geral para a reação.

Vimos como a compreensão de Haber do equilíbrio químico permitiu a ele aumentar o rendimento *potencial* da amônia (Fig. 9.15). Ele reconheceu que tinha de comprimir os gases e remover a amônia à medida que ela era formada. Como vimos, a compressão desloca o equilíbrio da reação na direção da amônia, o que aumenta o rendimento do produto. A retirada da amônia também ativa mais a sua formação. Haber compreendeu que devia realizar a reação

FIGURA 9.15 Fritz Haber (1868–1934)

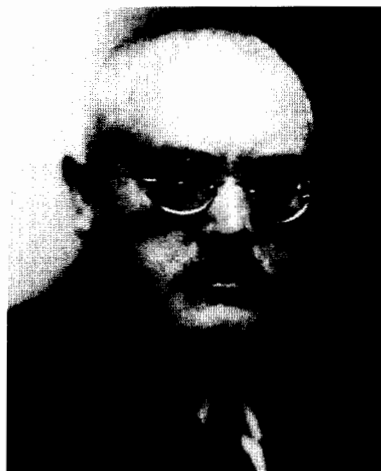



FIGURA 9.16 Carl Bosch (1874 – 1940)

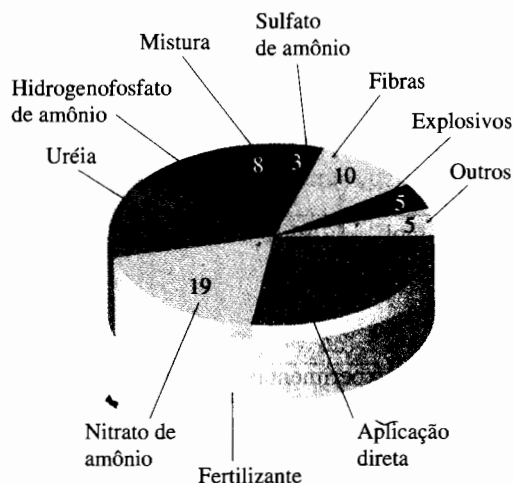



FIGURA 9.17 O processo de Haber ainda é usado para produzir quase toda a amônia fabricada no mundo. O gráfico mostra como a amônia é usada. Os valores estão em porcentagem. Observe que 80% — como indicada pela banda verde — é usada como fertilizante, diretamente ou convertida em outros compostos.

em temperatura menor tanto quanto possível: baixas temperaturas favorecem a formação de produtos porque a reação é exotérmica. Entretanto, o nitrogênio e o hidrogênio combinam-se lentamente a baixa temperatura, então Haber resolveu este problema desenvolvendo um catalisador apropriado. O processo de Haber, desenvolvido em colaboração com um engenheiro químico, Carl Bosh (Fig. 9.16), está ainda em uso no mundo todo. Somente nos Estados Unidos, é responsável por quase toda a produção anual, acima de $1,6 \times 10^{10}$ kg, de amônia (Fig. 9.17).

Um catalisador não afeta a composição no equilíbrio de uma mistura reacional.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Calcular a variação na energia livre com a concentração, Exemplo 9.1.
2 Determinar a energia livre de reação a partir do quociente da reação, Exemplo 9.2.
3 Calcular uma constante de equilíbrio a partir da energia livre padrão, Exemplo 9.3.
4 Fazer a conversão entre K e K_c, Exemplo 9.4.
5 Determinar a constante de equilíbrio a partir das concentrações de equilíbrio, Exemplo 9.5.
6 Calcular o efeito sobre K revertendo uma reação ou multiplicando a equação química por um fator, Autoteste 9.7.
7 Distinguir equilíbrios homogêneos e heterogêneos e escrever constantes de equilíbrio para ambos os tipos de reações a partir de uma equação balanceada, Autotestes 9.4 e 9.8.
8 Calcular a composição no equilíbrio, Exemplo 9.6.
9 Prever a direção de uma reação, dados K e a concentração dos reagentes e produtos, Exemplo 9.7.
10 Usar uma tabela de equilíbrio para executar cálculos de equilíbrio, Caixa de ferramentas 9.1 e Exemplos 9.8, 9.9 e 9.10.
11 Usar o princípio de Le Chatelier para prever como uma composição no equilíbrio de uma mistura reacional é afetada pela adição ou remoção de reagentes, comprimindo ou expandindo a mistura, ou mudando a temperatura, Exemplos 9.11, 9.12, 9.13 e 9.14.
12 Prever o valor de K a diferentes temperaturas, Exemplo 9.15.

EXERCÍCIOS

O equilíbrio químico

9.1 Explique o que está errado com as seguintes proposições. (a) Sempre que uma reação atinge o equilíbrio, toda a reação pára. (b) Se mais reagente é utilizado, a constante de equilíbrio terá um maior valor.

9.2 Explique o que está errado com as seguintes proposições. (a) Se pudermos fazer uma reação ocorrer mais rapidamente, podemos aumentar a quantidade do produto no equilíbrio. (b) A reação inversa

não se inicia até que todos os reagentes tenham se transformados em produtos.

9.3 A Figura 9.1 mostra como a concentração dos reagentes e produtos variam em função do tempo para a síntese da amônia. Por que as concentrações dos reagentes e produtos param de variar?

9.4 Copie a Fig. 9.1 (a) sobre outro papel e no mesmo gráfico desenhe um segundo conjunto de curvas para a mesma reação na mesma temperatura, mas iniciando com amônia pura (NH_3) tal que o número total de mols dos átomos de H e N sejam os mesmos de antes. De que forma os seus gráficos ilustram a reversibilidade da reação?

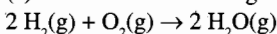
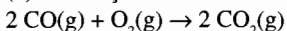
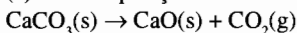
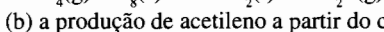
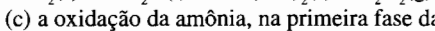
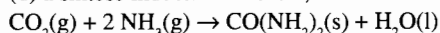
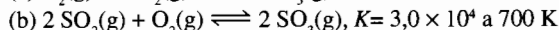
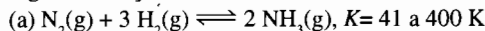
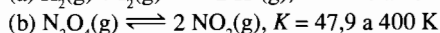
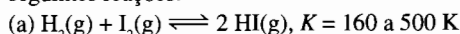
A termodinâmica e o equilíbrio químico

9.5 Uma mistura de gases contém CO(g), H_2(g), H_2O(g) e CH_4(g). Calcule a mudança na energia livre molar a 298 K quando (a) a pressão parcial do CO(g) é aumentada de 0,500 bar para 25,00 bar; (b) a pressão parcial do H_2(g) é diminuída de 10,00 bar para 5,00 bar; (c) a pressão parcial do H_2(g) é diminuída de 20,00 bar para 10,00 bar; (d) a pressão parcial do CO(g) é diminuida de 20,00 bar para 10,00 bar.

9.6 (a) Calcule a mudança na energia livre molar quando a pressão parcial de NO(g) em uma mistura de gases é aumentada de 5,00 bar para 15,00 bar à temperatura e a volume constantes. (b) Calcule a mudança na energia livre molar quando a pressão parcial de HCN(g) em uma mistura de gases é aumentada de 5,00 bar para 15,00 bar. (c) Calcule a mudança na energia livre molar quando a pressão parcial de O_2(g) em uma mistura de gases é diminuída de 3,00 bar para 1,50 bar. (d) Calcule a mudança na energia livre molar quando a pressão parcial de O_2(g) em uma mistura de gases é diminuída de 9,00 bar para 4,50 bar.

9.7 Calcule a mudança na energia livre molar se (a) uma solução de $FeCl_3$(aq) 0, 450 M é diluída para 0,350 M; (b) uma solução de NaCl(aq) 0,900 M é diluída para 0,700 M; (c) a concentração de etanol em água é aumentada de 0,175 $mol{\cdot}L^{-1}$ para 0,350 $mol{\cdot}L^{-1}$; (d) a concentração de água em etanol é aumentada de 0,175 $mol{\cdot}L^{-1}$ para 0,350 $mol{\cdot}L^{-1}$.

9.8 Calcule a mudança na energia livre molar se (a) uma solução de sacarose(aq) 1,00 M é diluída para 0,250 M; (b) uma solução de metanol(aq) 2,00 M é diluída para 0,500 M; (c) a concentração de acetona em água é aumentada de 0,500 $mol{\cdot}L^{-1}$ para 0,750 $mol{\cdot}L^{-1}$; (d) a concentração de água em acetona é aumentada de 0,500 $mol{\cdot}L^{-1}$ para 0,750 $mol{\cdot}L^{-1}$.

9.9 Calcule a constante de equilíbrio a 25°C para cada uma das seguintes reações a partir dos dados disponíveis no Apêndice 2A.
(a) a combustão do hidrogênio:
$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$
(b) a oxidação do monóxido de carbono:
$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$
(c) a decomposição do carbonato de cálcio:
$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

9.10 Calcule a constante de equilíbrio a 25°C para cada reação a partir de dados disponíveis no Apêndice 2A.
(a) a síntese do dissulfeto de carbono a partir do gás natural (metano):
$2\,CH_4(g) + S_8(s) \rightarrow 2\,CS_2(l) + 4\,H_2S(g)$
(b) a produção de acetileno a partir do carbeto de cálcio:
$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
(c) a oxidação da amônia, na primeira fase da produção de ácido nítrico: $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(l)$
(d) a síntese industrial da uréia, um fertilizante comum:
$CO_2(g) + 2\,NH_3(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$

9.11 Calcule a energia livre padrão de reação de cada uma das seguintes reações:
(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K = 41$ a 400 K
(b) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K = 3{,}0 \times 10^4$ a 700 K

9.12 Calcule a energia livre padrão de reação de cada uma das seguintes reações:
(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, $K = 160$ a 500 K
(b) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$, $K = 47{,}9$ a 400 K

9.13 Se $Q = 1{,}0$ para reação $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$ a 25°C, a reação terá tendência para formar produtos ou reagentes, ou estará em equilíbrio?

9.14 Se $Q = 1{,}0 \times 10^{50}$ para a reação $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 25°C, a reação terá tendência para formar produtos ou reagentes, ou estará em equilíbrio?

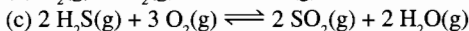
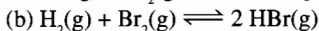
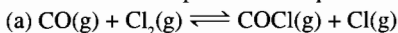
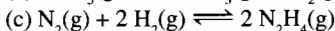
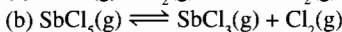
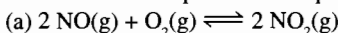
9.15 Calcule a energia livre de reação para $I_2(g) \rightarrow 2\,I(g)$ a 1.200 K ($K_c = 6{,}8 \times 10^{-2}$) quando as concentrações de I_2 e I são 0,026 e 0,0084 $mol{\cdot}L^{-1}$, respectivamente. Qual é a direção espontânea da reação?

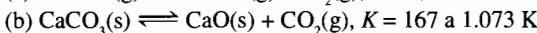
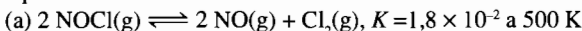
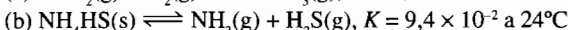
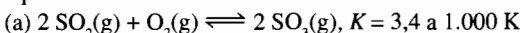
9.16 Calcular a energia livre de reação para $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(g)$ a 230°C quando as concentrações de PCl_3, Cl_2 e PCl_5 são 0,22, 0,41 e 1,33 $mol{\cdot}L^{-1}$, respectivamente. Qual é a direção espontânea da mudança, dado que $K_c = 49$ a 230°C?

9.17 (a) Calcule a energia livre de reação de $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ quando as pressões parciais de N_2, H_2 e NH_3 são 1,0, 4,2 e 63 bar respectivamente e a temperatura é 400 K. Para esta reação, $K = 41$ a 400 K. (b) Indique se esta mistura de reação é favorável para formar reagentes, produtos ou está em equilíbrio.

9.18 (a) Calcule a energia livre de reação de $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$ a 700 K quando as pressões parciais de H_2, I_2 e HI são 0,026, 0,33 e 1,84 $mol{\cdot}L^{-1}$, respectivamente. Para essa reação, $K_c = 54$ a 700 K.
(b) Indique se esta mistura de reação é favorável para formar reagentes, produtos ou está em equilíbrio.

As propriedades das constantes de equilíbrio

9.19 Escreva as expressões de equilíbrios K_c para as seguintes reações:
(a) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl(g) + Cl(g)$
(b) $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$
(c) $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

9.20 Escreva as expressões de equilíbrios K para as seguintes reações:
(a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(b) $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$
(c) $N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2H_4(g)$

9.21 Determine K_c a partir do valor de K para cada um dos seguintes equilíbrios:
(a) $2\,NOCl(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Cl_2(g)$, $K = 1{,}8 \times 10^{-2}$ a 500 K
(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K = 167$ a 1.073 K

9.22 Determine K_c a partir do valor de K para cada um dos seguintes equilíbrios.
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K = 3{,}4$ a 1.000 K
(b) $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, $K = 9{,}4 \times 10^{-2}$ a 24°C

9.23 Uma amostra de 0,10 mol de ozônio puro, O_3, é colocada em um recipiente fechado de 1,0 L e deixa-se que a reação $2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)$ atinja o equilíbrio. Uma amostra de 0,50 mol de ozônio puro é colocada em um segundo recipiente de 1,0 L na mesma condição de

temperatura e deixada para atingir o equilíbrio. Sem fazer qualquer cálculo, preveja quais as diferenças e as igualdades entre os dois recipientes. Explique cada uma de suas respostas: (a) quantidade de O_2; (b) concentração de O_2; (c) a razão $[O_2]/[O_3]$; (d) a razão $[O_2]^3/[O_3]^2$; (e) a razão $[O_3]^2/[O_2]^3$.

9.24 Uma amostra de 0,10 mol de $H_2(g)$ e uma de 0,10 mol de $Br_2(g)$ são colocadas dentro de um recipiente fechado de 2,0 L. Deixa-se que a reação $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\ HBr(g)$ atinja o equilíbrio. Uma amostra de 0,20 mol de HBr é colocada dentro de um segundo recipiente fechado de 2,0 L à mesma temperatura e deixada para atingir o equilíbrio com H_2 e Br_2. Quais as diferenças e as igualdades entre os dois recipientes. Explique cada uma de suas respostas: (a) quantidade de Br_2; (b) concentração de H_2; (c) a razão $[HBr]/[H_2][Br_2]$; (d) a razão $[HBr]/[Br_2]$; (e) a razão $[HBr]^2/[H_2][Br_2]$; (f) a pressão total no recipiente.

9.25 Para reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ a 400 K, $K = 41$. Encontre o valor de K para cada uma das seguintes reações à mesma temperatura:

(a) $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$

(b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

(c) $2\ N_2(g) + 6\ H_2(g) \rightleftharpoons 4\ NH_3(g)$

9.26 A constante de equilíbrio para reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ tem o valor $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ a 500 K. Encontre o valor de K para cada uma das seguintes reações à mesma temperatura.

(a) $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

(c) $3\ SO_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3\ SO_3(g)$

9.27 Use os seguintes dados, os quais foram coletados a 460°C e estão em concentrações molares de equilíbrio, para determinar K_c para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$.

$[H_2]$, mol·L⁻¹	$[I_2]$, mol·L⁻¹	[HI], mol·L⁻¹
$6{,}47 \times 10^{-3}$	$0{,}594 \times 10^{-3}$	0,0137
$3{,}84 \times 10^{-3}$	$1{,}52 \times 10^{-3}$	0,0169
$1{,}43 \times 10^{-3}$	$1{,}43 \times 10^{-3}$	0,0100

9.28 Determine K a partir dos seguintes dados de equilíbrio coletados a 24°C para a reação $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$.

P_{NH_3}, bar	P_{H_2S}, bar
0,307	0,307
0,364	0,258
0,539	0,174

O equilíbrio heterogêneo

9.29 Explique por que os seguintes equilíbrios são heterogêneos e escreva o quociente de reação Q para cada uma delas.

(a) $2\ Fe(s) + 3\ Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ FeCl_3(s)$

(b) $NH_4(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$

(c) $2\ KNO_3(s) \rightleftharpoons 2\ KNO_2(s) + O_2(g)$

9.30 Explique por que os seguintes equilíbrios são heterogêneos e escreva o quociente de reação Q para cada uma delas.

(a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

(b) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + 10\ H_2O(g)$

(c) $2\ KClO_3(s) \rightleftharpoons 2\ KCl_2(s) + 3\ O_2(g)$

9.31 Escreva os quocientes de reação Q_c para

(a) $Cu(s) + Cl_2(g) \rightarrow CuCl_3(s)$

(b) $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$

(c) $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

9.32 Escreva os quocientes de reação Q_c para

(a) $Fe(OH)_3(s) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$

(b) $CuSO_4(s) + 5\ H_2O(g) \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$

(c) $ZnO(s) + CO(g) \rightarrow Zn(s) + CO_2(g)$

Usando as constantes de equilíbrio

9.33 Em uma mistura gasosa de H_2, I_2 e HI em equilíbrio a 500 K, $[HI] = 2{,}21 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ e $[I_2] = 1{,}46 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Dado o valor da constante de equilíbrio na Tabela 9.1, calcule a concentração de H_2.

9.34 Em uma mistura gasosa de H_2, Cl_2 e HCl a 1.000 K, $[HCl] = 1{,}45 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ e $[Cl_2] = 2{,}45 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Use as informações da Tabela 9.1 para calcular a concentração de H_2.

9.35 Em uma mistura gasosa de PCl_5, PCl_3 e Cl_2 em equilíbrio a 500 K, $P_{PCl_5} = 0{,}15$ bar e o $P_{Cl_2} = 0{,}20$ bar. Qual é a pressão parcial do P_{PCl_3}, dado que $K = 25$ para reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$?

9.36 Em uma mistura gasosa de $SbCl_5$, $SbCl_3$ e Cl_2 em equilíbrio a 500 K, $P_{SbCl_5} = 0{,}15$ bar e o $P_{SbCl_3} = 0{,}20$ bar. Calcule a pressão parcial de Cl_2 no equilíbrio, dado que $K = 3{,}5 \times 10^{-4}$ para reação $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$.

9.37 Para reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$, $K_c = 160$ a 500 K. Uma análise da mistura de reação a 500 K mostrou que ela tem a composição $4{,}8 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ de H_2, $2{,}4 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ de I_2 e $2{,}4 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ de HI. (a) Calcule o quociente de reação. (b) A reação está em equilíbrio? (c) Se não, haverá uma tendência para formar mais reagentes ou mais produtos?

9.38 Uma análise da mistura de reação mostrou que ela tem a composição 0,417 mol·L⁻¹ N_2, 0,524 mol·L⁻¹ H_2 e 0,122 mol·L⁻¹ NH_3 a 800 K, em uma temperatura em que $K_c = 0{,}278$ para a reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. (a) Calcule o quociente de reação. (b) A reação está em equilíbrio? (c) Se não, haverá uma tendência para formar mais reagente ou mais produto?

9.39 Um recipiente de reação de 0,500 L a 700 K contém $1{,}20 \times 10^{-3}$ mol de $SO_2(g)$, $5{,}0 \times 10^{-4}$ mol de $O_2(g)$ e $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol de $SO_3(g)$. A 700 K, $K_c = 1{,}7 \times 10^6$ para o equilíbrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. (a) Calcule o quociente de reação Q_c. (b) Tenderá a se formar mais $SO_3(g)$?

9.40 Dado que $K_c = 61$ para reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ a 500 K, calcule se mais amônia tenderá a se formar quando a mistura de composição $2{,}23 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ de N_2, $1{,}24 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ de H_2 e $1{,}12 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹ de NH_3 está presente em um recipiente a 500 K.

9.41 Quando 0,0172 mol de HI é aquecido até 500 K em um recipiente fechado de 2,00 L, a mistura em equilíbrio resultante contém 1,90 g de HI. Calcular K_c para reação de decomposição $2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$.

9.42 Quando 1,00 g de I_2 gasoso é aquecido até 1.000 K em um recipiente fechado de 1,00 L, a mistura em equilíbrio resultante contém 0,830 g de I_2. Calcule K_c para reação de dissociação $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$.

9.43 Uma amostra de 25,0 g de carbamato de amônio, $NH_4(NH_2CO_2)$, foi colocada em um frasco de 0,250 L a vácuo e a 25°C. No equilíbrio, o frasco continha 17,4 mg de CO_2. Qual é o valor de K_c para a decomposição do carbamato de amônio em amônia e dióxido de carbono? A reação é $NH_4(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$.

9.44 Monóxido de carbono e vapor de água, cada um a $2,00 \times 10^2$ Torr, foram introduzidos dentro de um recipiente de 250 mL. Quando a mistura atingiu o equilíbrio a 700°C, a pressão parcial de CO_2 (g) foi de 88 Torr. Calcule o valor de K para o equilíbrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$.

9.45 Dados para o equilíbrio $CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$ foram obtidos para a reação em um solvente orgânico a 100°C. As concentrações iniciais do reagentes são indicadas nas colunas 1 e 2 na tabela abaixo e as concentrações de $CH_3COOC_2H_5$ em equilíbrio são dadas na coluna 3. Calcule $[H_2O]$ e determine o valor de K_c para cada experimento.

Concentrações iniciais, mol·L⁻¹		**Concentração no equilíbrio, mol·L⁻¹**
$[CH_3COOH]$	$[C_2H_5OH]$	$[CH_3COOC_2H_5]$
1,00	0,180	0,171
1,00	1,00	0,667
1,00	8,00	0,966

9.46 Um recipiente de reação de 1,0 L foi preenchido para as pressões parciais dadas na coluna 1 da seguinte tabela, e o gás foi deixado para se decompor em NO_2. A 25°C, a pressão total $(P = P_{N_2O_4} + P_{NO_2})$ do sistema em equilíbrio está listada na coluna 2. Escreva a equação química e calcule K para cada grupo de dados.

$P_{N_2O_4}$, bar	P, bar
0,154	0,212
0,333	0,425

9.47 (a) Uma amostra de 2,0 mmol de Cl_2 foi fechada dentro de um recipiente de reação de 2,0 L e aquecida até 1.000 K para estudar sua dissociação em átomos de Cl. Use a informação da Tabela 9.1 para calcular a composição da mistura no equilíbrio. Qual é a porcentagem de decomposição do Cl_2? (b) Se 2,0 mmol de F_2 for colocado dentro do recipiente em vez do cloro, qual será sua composição de equilíbrio a 1.000 K? (c) Use seus resultados de (a) e (b) para determinar qual é o mais estável com relação aos seus átomos, Cl_2 ou F_2, a 1.000 K.

9.48 (a) Uma amostra de 5,0 mmol de Cl_2 foi fechada e aquecida até 1.200 K dentro de um recipiente de reação de 2,0 L e deixada para atingir o equilíbrio de dissociação. Qual é a composição da mistura no equilíbrio? Qual a porcentagem de decomposição do Cl_2? Use as informações da Tabela 9.1. (b) Se 5,0 mol de Br_2 for colocado dentro do recipiente de reação em vez do cloro, qual será sua composição de equilíbrio a 1.200 K? (c) Use seus resultados de (a) e (b) para determinar qual o mais estável dos átomos, Cl_2 ou Br_2, a 1.200 K.

9.49 A concentração inicial de HBr em um recipiente de reação é $1,2 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Se o recipiente é aquecido até 500 K, qual é a porcentagem de decomposição do HBr e qual a composição da mistura no equilíbrio? Para $2\,HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$, $K_c = 7,7 \times 10^{-11}$ a 500 K.

9.50 A concentração inicial de BrCl em um recipiente de reação é $1,4 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Se o recipiente é aquecido até 500 K, qual é a porcentagem de decomposição do BrCl e qual a composição da mistura no equilíbrio? Ver Tabela 9.1 para os dados sobre a reação.

9.51 A constante de equilíbrio $K_c = 1,1 \times 10^{-2}$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ a 400 K. (a) Dado que 1,0 g de PCl_5 é colocado em um recipiente de reação de 250 mL, determine as concentrações molares na mistura no equilíbrio. (b) Qual a porcentagem de PCl_5 que é decomposta a 400 K?

9.52 Para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_c = 0,61$ a 500 K. (a) Calcule as concentrações molares dos componentes na mistura em equilíbrio quando 2,0 g de PCl_5 é colocado em um recipiente de reação de 300 ml e deixada para chegar ao equilíbrio. (b) Qual a porcentagem de PCl_5 que é decomposta a 500 K?

9.53 Quando NH_4HS sólido e 0,400 mol de NH_3 gasoso são colocados dentro de um recipiente de 2,0 L a 24°C, o equilíbrio $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, para o qual $K_c = 1,6 \times 10^{-4}$, é atingido. Quais são as concentrações de NH_3 e H_2S no equilíbrio?

9.54 Quando NH_4HS sólido e 0,200 mol de NH_3 gasoso são colocados dentro de um recipiente de 2,0 L a 24°C, o equilíbrio $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, para o qual $K_c = 1,6 \times 10^{-4}$, é atingido. Quais são as concentrações de NH_3 e H_2S no equilíbrio?

9.55 A 760°C, $K_c = 33,3$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se uma mistura que consiste de 0,200 mol de PCl_5 e 0,600 mol PCl_3 é colocada em um recipiente de reação de 4,00 L e aquecido até 760°C, qual a composição do sistema no equilíbrio?

9.56 A 760°C, $K_c = 33,3$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se uma mistura que consiste de 0,200 mol de PCl_3 e 0,600 mol de Cl_2 é colocada em recipiente de reação de 8,00 L e aquecido até 760°C, qual a composição do sistema no equilíbrio?

9.57 A constante de equilíbrio K_c para a reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ a 1.200°C é $1,00 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração molar de NO, N_2 e O_2 no equilíbrio a 1,200°C em um recipiente de reação de 1,00 L que inicialmente tinha 0,114 mol de N_2 e 0,114 mol de O_2.

9.58 A constante de equilíbrio K_c para a reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ a 1.200°C é $1,00 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração molar de NO, N_2 e O_2 no equilíbrio a 1.200°C em um recipiente de reação de 10,00 L que inicialmente continha 0,0140 mol de N_2 e 0,214 mol de O_2.

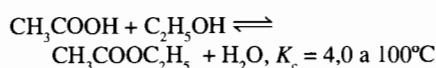
9.59 Uma mistura de reação que consiste de 0,400 mol de H_2 e 1,60 mol de I_2 foi preparada em um frasco de 3,00 L e aquecida. No equilíbrio, 60,0% do gás hidrogênio reagiu. Qual é a constante de equilíbrio para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ a essa temperatura?

9.60 Uma mistura de reação que consiste de 0,20 mol de N_2 e 0,20 mol de H_2 foi colocada em um reator de 25,0 L e aquecida. No equilíbrio, 5,0% do gás nitrogênio reagiu. Qual é o valor da constante de equilíbrio K_c para a reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ a essa temperatura?

9.61 A constante de equilíbrio K_c para a reação $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$ é 0,66 a 2.000°C. Se 0,28 g de CO e 0,032 g de $O_2(g)$ são colocados em recipiente de reação de 2,0 L e aquecidos até 2.000°C, qual será a composição do sistema no equilíbrio? Você pode usar um programa gráfico ou uma calculadora para resolver a equação cúbica em x.

9.62 No processo de Haber para a síntese da amônia, $K = 0,036$ para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ a 500 K. Se um reator de 2,0 L é preenchido com N_2 a 0,010 bar e H_2 a 0,010 bar, quais serão as pressões parciais da mistura no equilíbrio?

9.63 Um éster é formado na reação de ácido orgânico com um álcool. Por exemplo, na reação do ácido acético, CH_3COOH, com etanol, C_2H_5OH, em um solvente orgânico, forma o éster conhecido como acetato de etila, $CH_3COOC_2H_5$, e água. A reação é

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O,\ K_c = 4,0 \text{ a } 100°C$$

Se as concentrações iniciais de CH_3COOH e C_2H_5OH são 0,32 e 6,30 mol·L^{-1}, respectivamente, e nenhum dos produtos está presente inicialmente, qual deverá ser a concentração deste éster no equilíbrio?

9.64 Na reação de esterificação especificada no Exercício 9.63, se as concentrações do CH_3COOH e C_2H_5OH são respectivamente 0,024 e 0,059 mol·L^{-1}, mas a concentração de água na mistura inicial é 0,015 mol·L^{-1}, qual será a concentração do éster no equilíbrio?

A direção da reação

9.65 Considere o equilíbrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. (a) Se a pressão parcial do CO_2 é aumentada, o que acontece à pressão parcial do H_2? (b) Se a pressão parcial do CO diminui, o que acontece com a pressão parcial do CO_2? (c) Se a concentração do CO aumenta, o que acontece com a pressão parcial do H_2? (d) Se a concentração de H_2O diminui, o que acontece à constante de equilíbrio da reação?

9.66 Considere o equilíbrio $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$. (a) Se a pressão parcial do CO_2 aumentar, o que acontece à pressão parcial do CH_4? (b) Se a pressão parcial do CH_4 diminui, o que acontece com a pressão parcial do CO_2? (c) Se a concentração do CH_4 aumenta, o que acontece à constante de equilíbrio da reação? (d) Se a concentração de H_2O diminui, o que acontece com a concentração de CO_2?

9.67 Os quatro gases NH_3, O_2, NO e H_2 são misturados em um recipiente de reação e deixados para atingir o equilíbrio na reação $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. Certas mudanças (ver a tabela seguinte) são então feitas nessa mistura. Considerando cada mudança separadamente, explique o efeito (aumento, diminuição ou nenhum) que a mudança tem sobre os valores originais no equilíbrio, na quantidade da segunda coluna (ou K_c, se isto é especificado). A temperatura e o volume são constantes.

Mudança	Quantidade
(a) adição de NO	quantidade de H_2O
(b) adição de NO	quantidade de O_2
(c) remoção de H_2O	quantidade de NO
(d) remoção de O_2	quantidade de NH_3
(e) adição de NH_3	K_c
(f) remoção de NO	quantidade de NH_3
(g) adição de NH_3	quantidade de O_2

9.68 As quatro substâncias HCl, I_2, HI e Cl_2 são misturadas em um recipiente de reação e deixadas para atingir o equilíbrio na reação $2\ HCl(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$. Certas mudanças (as quais são especificadas na primeira coluna da tabela seguinte) são então feitas nessa mistura. Considerando cada mudança separadamente, explique o efeito (aumento, diminuição ou nenhum) que a mudança tem sobre os valores originais no equilíbrio na quantidade da segunda coluna (ou K_c, se isto é especificado). A temperatura e o volume são constantes.

Mudança	Quantidade
(a) adição de HCl	quantidade de HI
(b) adição de I_2	quantidade de Cl_2
(c) remoção de HI	quantidade de Cl_2
(d) remoção de Cl_2	quantidade de HCl
(e) adição de HCl	K_c
(f) remoção de HCl	quantidade de I_2
(g) adição de I_2	K_c

9.69 Determine se reagentes ou produtos são favorecidos pela compressão em cada um dos seguintes equilíbrios. Se nenhuma mudança ocorre, então explique por quê.
(a) $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$
(b) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$
(c) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$
(d) $2\ HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$
(e) $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl(g)$

9.70 Determine o que acontece à concentração da substância indicada quando cada um dos seguintes sistemas são comprimidos.
(a) $NO_2(g)$ em $2\ Pb(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$
(b) $NO(g)$ em $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$
(c) $HI(g)$ em $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$
(d) $SO_2(g)$ em $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$
(e) $NO_2(g)$ em $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

9.71 Considere o equilíbrio $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. (a) O que acontece com a pressão parcial do NH_3 quando a pressão parcial do NO aumenta? (b) Quando a pressão parcial do NH_3 diminui, faz a pressão do O_2 diminuir?

9.72 Considere o equilíbrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. (a) O que acontece à pressão parcial do SO_3 quando a pressão parcial do SO_2 diminui? (b) Se a pressão parcial do SO_2 aumenta, o que acontece à pressão parcial do O_2?

9.73 Preveja em cada um dos seguintes equilíbrios se haverá deslocamento na direção dos reagentes ou produtos com o aumento da temperatura.
(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, $\Delta H° = +57$ kJ
(b) $X_2(g) \rightleftharpoons 2\ X(g)$, onde X é um halogênio
(c) $Ni(s) + 4\ CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$, $\Delta H° = -161$ kJ
(d) $CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$, $\Delta H° = -90$ kJ

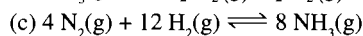
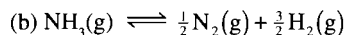
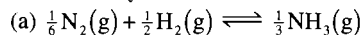
9.74 Preveja em cada um dos seguintes equilíbrios se haverá deslocamento na direção dos reagentes ou produtos com o aumento da temperatura.
(a) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g)$, $\Delta H° = +206$ kJ
(b) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, $\Delta H° = -41$ kJ
(c) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $\Delta H° = -198$ kJ

9.75 Uma mistura consistindo de $2{,}23 \times 10^{-3}$ mol de N_2 e $6{,}69 \times 10^{-3}$ mol de H_2 em um recipiente de 500 mL foi aquecida até 660 K e deixada para atingir o equilíbrio. Mais amônia será formada se essa mistura em equilíbrio for aquecida até 700 K? Para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, $K = 1{,}7 \times 10^{-3}$ a 600 K e $7{,}8 \times 10^{-5}$ a 700 K.

9.76 Uma mistura consistindo de 1,1 mmol de SO_2 e 2,2 mmol de O_2 em um recipiente de 250 mL foi aquecida até 500 K e deixada para atingir o equilíbrio. Mais trióxido de enxofre se formará se essa mistura em equilíbrio for resfriada até 25°C? Para a reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ a 500 K e $4{,}0 \times 10^{24}$ a 25°C.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

9.77 O valor da constante de equilíbrio K para a reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ é $3,0 \times 10^4$ a 700 K. Determine o valor de K_c para as reações (a) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ e (b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$.

9.78 A 500°C, $K_c = 0,061$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. Calcule o valor de K_c a 500°C para as seguintes reações.
(a) $\frac{1}{6}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightleftharpoons \frac{1}{3}NH_3(g)$
(b) $NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$
(c) $4\ N_2(g) + 12\ H_2(g) \rightleftharpoons 8\ NH_3(g)$

9.79 A 500°C, $K_c = 0,061$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. Se análises mostram que a composição é 3,00 mol·L^{-1} de N_2, 2,00 mol·L^{-1} de H_2 e 0,500 mol·L^{-1} de NH_3, a reação está em equilíbrio? Se não, em qual direção desloca-se a reação para atingir o equilíbrio?

9.80 A 2.500 K, $K_c = 20$ para a reação $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF(g)$. Uma análise de um recipiente de reação a 2.500 K revela a presença de 0,18 mol·L^{-1} de Cl_2, 0,31 mol·L^{-1} de F_2 e 0,92 mol·L^{-1} de ClF. O ClF tenderá a se formar ou a se decompor com a reação se processando até o equilíbrio?

9.81 A 500 K, $K_c = 0,031$ para a reação $Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$. Se a composição do equilíbrio é 0,22 mol·L^{-1} de Cl_2 e 0,097 mol·L^{-1} de BrCl, qual é a concentração de Br_2 no equilíbrio?

9.82 A constante de equilíbrio $K = 3,5 \times 10^4$ para a reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ a 760°C. No equilíbrio, a pressão parcial de PCl_5 era $2,2 \times 10^4$ bar e do PCl_3 era 1,33 bar. Qual foi a pressão parcial do Cl_2 no equilíbrio?

9.83 Uma mistura de reação consistindo de 2,00 mol de CO e 3,00 mol de H_2 é colocada dentro de um recipiente de reação de 10,0 L e aquecida até 1.200 K. No equilíbrio, 0,478 mol de CH_4 estava presente no sistema. Determine o valor de K_c para a reação $CO(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$.

9.84 Uma mistura consistindo de 1,000 mol de $H_2O(g)$ e 1,000 mol de CO(g) é colocada em um recipiente de reação de 10,00 L a 800 K. No equilíbrio, 0,665 mol de $CO_2(g)$ está presente como uma conseqüência da reação $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. Quais são (a) as concentrações de todas as substâncias no equilíbrio e (b) o valor de K_c?

9.85 Uma reação foi preparada pela mistura de 0,100 mol de SO_2, 0,200 mol de NO_2, 0,100 mol de NO e 0,150 mol de SO_3 em um recipiente de reação de 5,00 L. Deixa-se que a reação $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$ atinja o equilíbrio a 460°C, quando $K_c = 85,0$. Qual é a concentração de cada substância no equilíbrio?

9.86 Uma amostra de 0,100 mol de H_2S é colocada em um recipiente de reação de 10,0 L e aquecida até 1.132°C. No equilíbrio, 0,0285 mol de H_2 está presente. Calcule o valor de K_c para a reação $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$.

9.87 Uma mistura de 0,0560 mol de O_2 e 0,0200 mol de N_2O é colocada em um recipiente de reação de 1,00 L a 25°C. Quando a reação $2\ N_2O(g) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO_2(g)$ está no equilíbrio, 0,0200 mol·L^{-1} de NO_2 está presente. (a) Quais são as concentrações no equilíbrio? (b) Qual é o valor de K_c?

9.88 A 500 K, 1,00 mol de NOCl está 9,0% dissociado em um recipiente de 1,00 L. Calcule o valor de K_c para a reação $2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$.

9.89 A constante de equilíbrio $K_c = 0,56$ para a reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ a 250°C. Após análise, foi encontrado que 1,50 mol de PCl_5, 3,00 mol de PCl_3 e 0,500 mol de Cl_2 estavam presentes em um recipiente de reação de 0,500 L a 250°C. (a) A reação está em equilíbrio? (b) Se não, em qual direção ela tende a se processar e (c) qual a composição do sistema no equilíbrio?

9.90 Um amostra de 1,50 mol de PCl_5 é colocada dentro de um recipiente de reação de 500 mL. Qual é a concentração de cada substância presente no sistema quando a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ tiver atingido o equilíbrio a 250°C (quando $K_c = 1,80$)?

9.91 A 25°C, $K = 3,2 \times 10^{-34}$ para a reação $2\ HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$. Se um recipiente de reação de 1,0 L é preenchido com HCl a uma pressão de 0,22 bar, quais são as pressões parciais de HCl, H_2 e Cl_2 no equilíbrio?

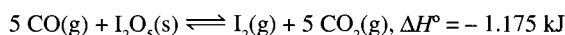
9.92 Se 4,00 L de HCl(g) a 1,00 bar e 273 K e 26,0 g de $I_2(s)$ são transferidos para um recipiente de reação de 12,00 L e aquecido até 25°C, qual deverá ser a concentração de HCl, HI e Cl_2 no equilíbrio? $K_c = 1,6 \times 10^{-34}$ a 25°C para $2\ HCl(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$?

9.93 Uma amostra de 30,1 g de NOCl é colocada dentro de um recipiente de reação de 200 mL e aquecida até 500 K. O valor de K para a decomposição de NOCl a 500 K na reação $2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$ é $1,13 \times 10^{-3}$. (a) Quais são as pressões parciais do NOCl, NO e Cl_2 no equilíbrio? (b) Qual é a porcentagem de decomposição do NOCl nesta temperatura?

9.94 A 25°C, $K_c = 4,66 \times 10^{-3}$ para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$. Se 2,50 g de N_2O_4 e 0,330 g de NO_2 são colocados em um recipiente de reação de 2,00 L, quais são as concentrações de N_2O_4 e NO_2 no equilíbrio?

9.95 A reação da fotossíntese é $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6\ O_2(g)$, e $\Delta H° = +2.802$ kJ. Suponha que a reação está em equilíbrio. Explique a conseqüência (tendência de mudança na direção dos reagentes, tendência de mudança na direção dos produtos ou não ter conseqüência alguma) que cada uma das mudanças terá sobre a composição no equilíbrio: (a) a pressão parcial do O_2 é aumentada; (b) o sistema é comprimido; (c) a quantidade de CO_2 é aumentada; (d) a temperatura é aumentada; (e) algum $C_6H_{12}O_6$ é removido; (f) água é adicionada; (g) a pressão parcial do CO_2 é diminuída.

9.96 Use o princípio de Le Chatelier para prever a conseqüência que a mudança dada na primeira coluna da tabela a seguir tem sobre a quantidade na segunda coluna para o seguinte sistema em equilíbrio:

$$5\ CO(g) + I_2O_5(s) \rightleftharpoons I_2(g) + 5\ CO_2(g),\ \Delta H° = -1.175\ kJ$$

Cada mudança é aplicada separadamente ao sistema.

Mudança	Quantidade
(a) diminuição do volume	K_c
(b) aumento do volume	quantidade de CO
(c) aumento da temperatura	K_c
(d) adição de I_2	quantidade de CO_2
(e) adição de I_2O_5	quantidade de I_2
(f) remoção de CO_2	quantidade de I_2
(g) compressão	quantidade de CO
(h) redução da temperatura	quantidade de CO_2
(i) adição de CO_2	quantidade de I_2O_5
(j) adição de CO_2	quantidade de CO_2

9.97 Um recipiente de reação de 3,00 L é ocupado com 0,150 mol de CO, 0,0900 mol de H_2 e 0,180 mol de CH_3OH. O equilíbrio é atingido na presença de um catalisador óxido de zinco-cromo(III); e a 300°C, $K_c = 1,1 \times 10^{-2}$ para a reação, $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. (a) À medida que a reação vai chegando ao equilíbrio, a concentração molar do CH_3OH aumenta, diminui ou permanece inalterada? (b) Qual é a composição da mistura no equilíbrio?

9.98 $K_c = 0,395$ a 350°C para a reação $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$. Uma amostra de 15,0 g de NH_3 é colocada em um recipiente de reação de 5,00 L e aquecida até 350°C. Quais são as concentrações do NH_3, N_2 e H_2 no equilíbrio?

9.99 Calcule a constante de equilíbrio a 25°C e a 150°C para cada uma das seguintes reações, usando dados disponíveis no Apêndice 2A.
(a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
(b) $H_2(g) + D_2O(l) \rightleftharpoons D_2(g) + H_2O(l)$

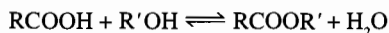
9.100 Calcule a constante de equilíbrio a 25°C e a 100°C para cada uma das seguintes reações, usando dados disponíveis no Apêndice 2A.
(a) $HgO(s) \rightleftharpoons Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$
(b) propeno (C_3H_6, g) $\rightleftharpoons$ ciclopropano (C_3H_6, g)

9.101 A diminuição do ozônio na estratosfera pode ser resumida pela equação $2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$. (a) A partir de valores no Apêndice 2A, calcule a energia livre padrão de reação e a entropia-padrão de reação. (b) Qual é a constante de equilíbrio da reação a 25°C? Qual o significado das suas respostas com relação a diminuição do ozônio?

9.102 Calcule a constante de equilíbrio da reação $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ a 25°C.

9.103 A 1.565 K, a constante de equilíbrio para as reações (1) $2\ H_2O(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$ e (2) $2\ CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g) + O_2(g)$ são $1,6 \times 10^{-11}$ e $1,3 \times 10^{-10}$, respectivamente. (a) Qual é a constante de equilíbrio para a reação (3) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ à mesma temperatura? (b) Mostre que a maneira pela qual as constantes de equilíbrio são calculadas é consistente com a maneira pela qual os valores $\Delta G_r°$ são calculados quando combinando duas ou mais equações, pela determinação de $\Delta G_r°$ para (1) e (2) e usando esses valores para calcular $\Delta G_r°$ e K_3 para a reação (3).

9.104 Suponha que, em uma reação de esterificação, na qual um ácido orgânico RCOOH reage com um álcool R′OH em um solvente orgânico para produzir um éster RCOOR′,

$$RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O$$

as quantidades A mol do ácido e B mol do álcool sejam misturadas e aquecidas até 100°C. Encontre uma expressão para o número de mols do éster (C) que está presente no equilíbrio, em termos de A, B e K_c. Avalie a expressão para $A = 1,0$, $B = 0,50$ e $K_c = 3,5$.

9.105 Considere α como sendo a fração molar das moléculas de PCl_5 que foi decomposta em PCl_3 e Cl_2 na reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ em um recipiente de volume constante, de modo que a quantidade de PCl_5 no equilíbrio seja $n(1 - \alpha)$, onde n é a pressão presente inicialmente. Derive uma equação para K em termos de α e a pressão total P, e resolva para α em termos de P. Calcule a fração decomposta a 556 K, em qual temperatura $K = 4,96$, e a pressão total é (a) 0,50 bar; (b) 1,00 bar.

9.106 Os três compostos 2-metil-1-propeno(g), *cis*-2-buteno(g) e *trans*-2-buteno(g) são isômeros de fórmula C_4H_8 com energia livre padrão de formação de 58,07, 65,86 e 62,97 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Na presença de um catalisador metálico adequado, esses três compostos podem ser interconvertidos para dar uma mistura em equilíbrio. Qual será a porcentagem de cada isômero presente a 25°C uma vez que o equilíbrio for estabelecido?

9.107 Deixa-se que a reação $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$ atinja o equilíbrio em uma solução de clorofórmio a 25°C. As concentrações no equilíbrio são 0,405 mol·L^{-1} de N_2O_4 e 2,13 mol·L^{-1} de NO_2. (a) Calcule K_c para a reação. (b) Uma quantidade extra de NO_2, 1,00 mol, é adicionada a 1,00 L da mistura e deixa-se que o sistema atinja o equilíbrio novamente à mesma temperatura. Use o princípio de Le Chatelier para prever a direção da mudança (aumento, diminuição ou nenhuma mudança) para N_2O_4, NO_2 e K_c após a adição do NO_2. (c) Calcule as concentrações finais de equilíbrio após a adição do NO_2 e confirme que suas previsões em (b) foram válidas. Se elas não estão de acordo, reveja seus procedimentos e repita se for necessário.

9.108 A dependência com a temperatura para a constante de equilíbrio da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, a qual faz uma importante contribuição de óxidos de nitrogênio para a atmosfera, pode ser expressa como $\ln K = 2,5 - (21.700\ K) \cdot T^{-1}$. Qual é a entalpia-padrão de reação direta?

9.109 Preveja a pressão de vapor da água pesada D_2O e da água normal a 25°C, usando dados do Apêndice 2A. Como são esses valores comparados um com o outro? Você pode encontrar uma explicação em outros livros-texto para as diferenças observadas?

9.110 H_2, Cl_2 e Br_2 são colocados em um frasco e aquecidos até 1.000 K. (a) Quais espécies moleculares estarão presentes quando a reação atingir o equilíbrio? Despreze as espécies atômicas. Consulte a Tabela 9.1. (b) Escreva todas as equações de equilíbrio que são possíveis para este sistema. Despreze as reações que são as reações inversas já escritas e as reações que diferem das outras somente por um fator multiplicativo. Também ignore as reações que não são produtivas, isto é, aquelas nas quais os reagentes e os produtos são idênticos. Escolha equações balanceadas que tenham os menores coeficientes inteiros possíveis. (c) Dê os valores numéricos das constantes de equilíbrio para cada uma dessa reações.

9.111 É possível escolher um "estado-padrão" diferente para a pressão ou concentração de espécies químicas. O estado-padrão correspondente aos dados apresentados no Apêndice 2A é dado para $P = 1$ bar ou uma concentração 1 M. Calcule o valor de $\Delta G_f°$ que será usado para as seguintes espécies se a condição do estado-padrão foram mudadas para as listadas (a temperatura permanece a 298 K).

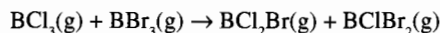
(a) HI(g), estado-padrão = 1 atm

(b) CO(g), estado-padrão = 1 atm

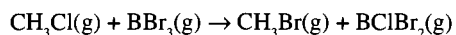
(c) HCN(g), estado-padrão = 1 Torr

(d) CH_4(g), estado-padrão = 1 Pa

9.112 Os trihaletos de boro podem sofrer reações de redistribuição do tipo

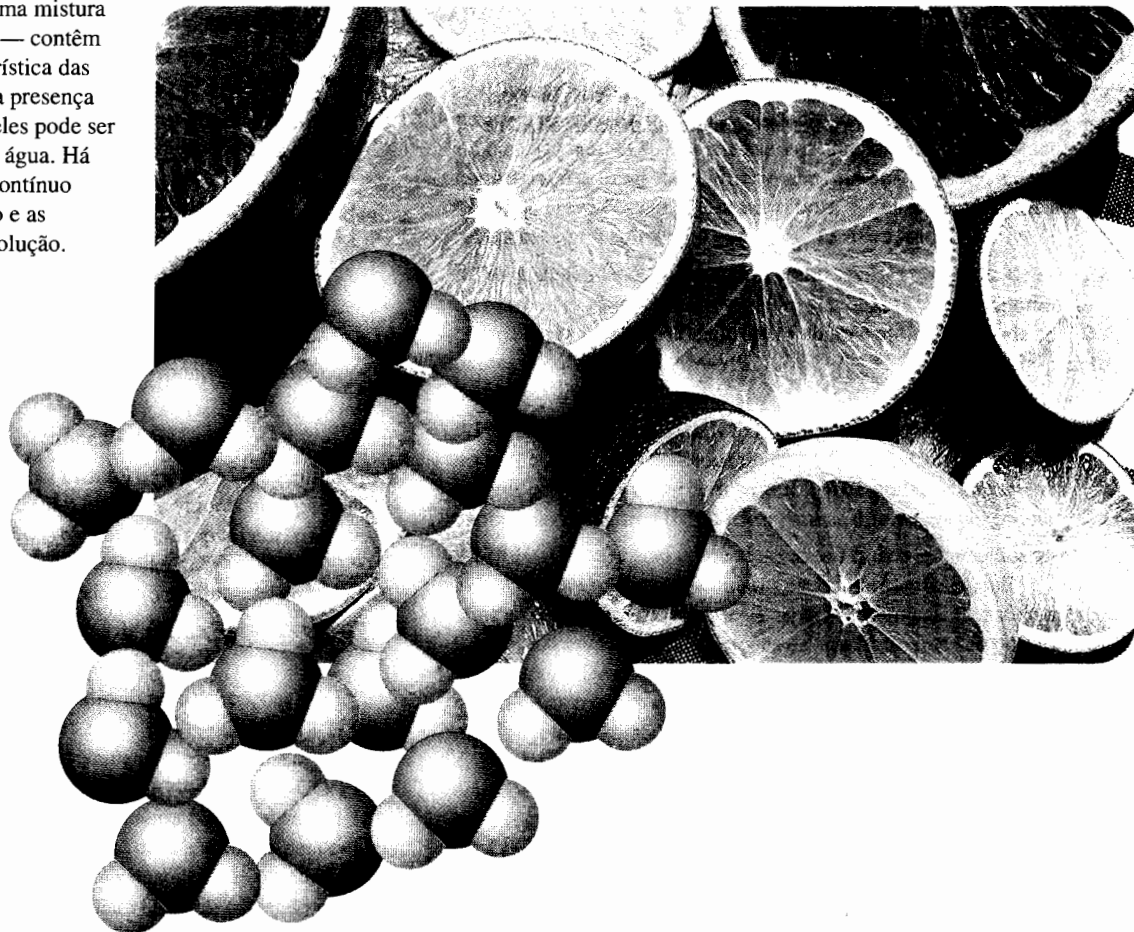
$$BCl_3(g) + BBr_3(g) \rightarrow BCl_2Br(g) + BClBr_2(g)$$

(a) A partir de fontes de referências-padrão, encontre a energia livre padrão de formação dos haletos de boro dados na equação acima (a 298,15 K). (b) Que outras reações de equilíbrio são possíveis para a interconversão destas espécies? (c) Antes de fazer qualquer cálculo, faça a previsão de quais compostos estarão presentes, em maior quantidade, no sistema em equilíbrio resultante da mistura de iguais números de mols de BCl_3 e BBr_3. (d) Sem realizar cálculo algum, determine se é necessário que a pressão parcial do BCl_2Br seja igual a pressão parcial do $BClBr_2$ no equilíbrio. (e) Baseado na energia livre padrão de formação, calcule a pressão parcial de cada espécie presente

no equilíbrio se um recipiente está preenchido inicialmente com $BCl_3(g)$ a 1,00 bar e $BBr_3(g)$ a 1,00 bar. Você necessitará usar um programa de computação que possa resolver um sistema de equações.

9.113 Os átomos de halogênios nos haletos orgânicos podem sofrer reações de troca com os íons haletos dos haletos de boro:

$$CH_3Cl(g) + BBr_3(g) \rightarrow CH_3Br(g) + BClBr_2(g)$$

(a) A partir de fontes de referências-padrão, encontre a energia livre padrão de formação do gás clorometano (cloreto de metila, CH_3Cl) e do gás bromometano (brometo de metila, CH_3Br) a 298,15 K. (b) A partir dos dados de (a) e dos dados obtidos no Exercício 9.112, determine a constante de equilíbrio para a equação escrita acima. (c) Dada a informação no Exercício 9.112, que outras espécies estarão presentes no equilíbrio? (d) Se um recipiente é preenchido com $CH_3Cl(g)$ a 1,000 bar e $BBr_3(g)$ a 1,000 bar, calcule a concentração de cada composto que estará presente no equilíbrio. Você necessitará usar um programa de computação que possa resolver um sistema de equações.

CAPÍTULO 10

As frutas cítricas — aqui uma mistura de laranjas, limões e limas — contêm sucos ácidos. Uma característica das soluções aquosas ácidas é a presença dos íons hidrônio — um deles pode ser visto entre as moléculas de água. Há um equilíbrio dinâmico e contínuo entre as moléculas de ácido e as moléculas do solvente na solução.

Por que precisamos conhecer este assunto?

Ácidos e bases são os dois tipos mais comuns de substâncias no laboratório e no mundo cotidiano. Precisamos saber como reconhecê-los, quais são as suas reações características e por que eles são substâncias químicas tão importantes. Veremos que a conservação das concentrações dos ácidos e das bases dentro de certos limites em células de plantas e de animais é necessária para a sobrevivência dos organismos vivos, e que o controle da acidez das águas da chuva, das águas naturais dos lagos e rios, e da água corrente fornecida nas cidades é necessário para manter a sociedade humana.

O que precisamos conhecer previamente?

Este capítulo desenvolve a introdução sobre ácidos e bases dada na Seção J. Também são utilizados e ilustrados os princípios da termodinâmica (Capítulos 6 e 7) e do equilíbrio químico (Capítulo 9). Em menor extensão, são usados os conceitos de ligação de hidrogênio (Seção 5.5), de polaridade de ligações (Seção 2.14) e de força de ligação (Seção 2.17).

Ácidos e Bases

Ácidos e bases são encontrados em quase todo lugar. No interior de cada célula viva, existe uma fábrica que produz os ácidos e as bases que suportam a vida e controlam a composição de nosso sangue e fluidos celulares. Ácidos e bases afetam o sabor, a qualidade e a digestão de nossa comida. A leitura de qualquer jornal nos alerta para o papel da chuva ácida no ambiente. Quase todos os produtos de consumo que nos rodeiam — tecidos sintéticos, tintas, metais, plásticos — fizeram uso de ácidos e bases no decorrer de sua fabricação. No laboratório, muitas das reações que os químicos realizam para estudar as propriedades dos materiais ou criar novas classes de matéria envolvem ácidos e bases.

Neste capítulo, veremos porque algumas substâncias são ácidas, porque alguns ácidos são mais fortes do que outros, e porque os ácidos — assim como seus companheiros, as bases — são tão importantes. Veremos que podemos usar a termodinâmica, particularmente as constantes de equilíbrio, para discutir as forças dos ácidos e das bases quantitativamente, e assim desenvolver nosso entendimento sobre o comportamento das espécies em solução.

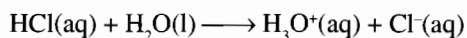
As propriedades de ácidos e bases

Os químicos algumas vezes abrem um novo campo de estudo tomando uma definição simples que se mostrou adequada a um conjunto de sistemas, observando que muitos outros sistemas mostram um padrão similar, e então generalizando a definição original. As propriedades dos ácidos e bases são uma excelente ilustração desta abordagem. Essas propriedades foram inicialmente identificadas pelo estudo de soluções de ácidos e bases em água, que levaram às *definições de Arrhenius* de ácidos e bases (Seção J). Porém, os químicos descobriram que as reações entre ácidos e bases também ocorriam em meios não-aquosos, e até mesmo na ausência de solvente. A definição original teve que ser descartada e substituída por uma definição mais ampla que comtivesse este novo conhecimento.

10.1 O equilíbrio de transferência de prótons

Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Brønsted propôs que um **ácido** é um doador de prótons e uma **base** é um receptor de prótons. A mesma definição fora proposta independentemente pelo químico inglês Thomas Lowry, e a teoria baseada nelas é amplamente conhecida como a **teoria de Brønsted-Lowry** de ácidos e bases (Fig. 10.1).

Um exemplo familiar de um ácido de Brønsted é o HCl. Quando uma molécula de ácido clorídrico dissolve-se em água, ela doa um próton para uma molécula de água vizinha (Fig. 10.2), e dizemos que ela fica **deprotonada**:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como essencialmente todas as moléculas de HCl doam seus prótons para a água, o HCl é classificado como um ácido forte. No equilíbrio, praticamente todas as moléculas de HCl doaram seus prótons, e a reação de transferência de prótons se completou totalmente. O íon H_3O^+, que terá papel central na discussão deste capítulo e do próximo, é chamado de **íon hidrônio**. Este está fortemente hidratado em solução, e há alguma evidência de que a melhor representação para a espécie é $H_9O_4^+$. Porém, para nossos propósitos, a formulação do íon hidrônio como H_3O^+ é a adequada.

Outro exemplo de um ácido é o HCN, que também transfere seus prótons para a água. Entretanto, somente uma fração das moléculas de HCN doa seus prótons; e, no equilíbrio, ambos, moléculas de HCN e íons CN^-, estão presentes. Escrevemos o equilíbrio de transferência de prótons como

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$$

Observe que o H_2O aceita um próton e então age como uma base nesta reação.

Sempre que nos referirmos simplesmente a ácidos e bases, neste texto, estaremos usando a definição de Brønsted -Lowry.

◄◄ Na Seção J, um *ácido forte* é definido como uma espécie que está completamente deprotonada em solução.

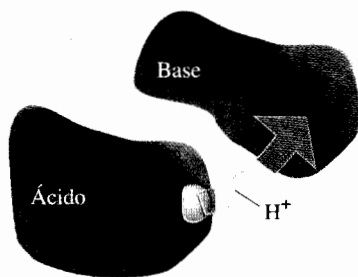



FIGURA 10.1 Um ácido de Brønsted é um doador de prótons, e uma base de Brønsted é um receptor de prótons. Neste contexto, um próton é um íon H^+.

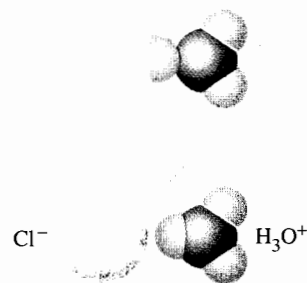
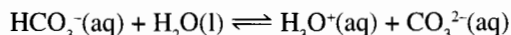



FIGURA 10.2 Quando uma molécula de HCl dissolve-se em água, uma ligação de hidrogênio forma-se entre o átomo de H do HCl e o átomo de O de uma molécula de H_2O vizinha, e o núcleo do átomo de hidrogênio é arrancado da molécula de HCl.

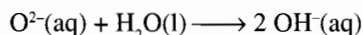
◀◀ Um *ácido fraco* (Seção J) é uma espécie que está incompletamente deprotonada em solução.

Como somente uma fração de moléculas de HCN doa seus prótons, o HCN é classificado como um ácido fraco em água. Como em qualquer reação química, o equilíbrio entre HCN e sua forma deprotonada, CN^-, é dinâmico. Em um retrato molecular da solução, podemos imaginar os prótons sendo trocados incessantemente entre as moléculas de HCN e H_2O, de forma que haja uma concentração constante, embora pequena, de íons CN^- e H_3O^+.

A definição de Brønsted também inclui a possibilidade de que um íon seja um ácido. Por exemplo, um íon hidrogenocarbonato, HCO_3^-, uma das espécies presentes em águas naturais, pode agir como um doador de prótons fraco; e, em água, ele toma parte em um equilíbrio de transferência de prótons (Fig. 10.3):

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Um exemplo de uma base de Brønsted é um íon óxido, tal como o íon óxido do óxido de cálcio, CaO. Quando o CaO dissolve-se em água, a forte carga negativa do pequeno íon O^{2-} puxa um próton de uma molécula de água vizinha (Fig. 10.4). Pela aceitação de um próton, o íon óxido fica **protonado**. O íon óxido (uma base de Lewis, Seção 2.13) forma uma ligação covalente coordenada com o próton (um ácido de Lewis) pelo fornecimento dos dois elétrons da ligação, e torna-se o íon hidróxido:

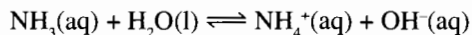
$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$$

◀◀ Na Seção J, *uma base forte* é definida como uma espécie que está totalmente protonada em solução.

Todo íon óxido aceita um próton em água, então O^{2-} é um exemplo de uma base forte. Em outras palavras, a transferência de prótons para íons óxido é completa em água.

Muitos compostos moleculares que contêm nitrogênio são também bases porque o par isolado de elétrons do átomo de nitrogênio pode atrair um próton. Por exemplo, quando amô-

FIGURA 10.3 Estalactites se penduram no teto das cavernas e as estalagmites crescem no chão. Ambas são originadas pela formação de carbonatos a partir de hidrogenocarbonatos mais solúveis carregados para dentro das cavernas pelas águas do solo.

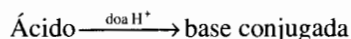
nia, NH_3, dissolve-se em água, algumas das moléculas aceitam prótons das moléculas de água, e o equilíbrio

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

é estabelecido. O par isolado de elétrons no átomo de N na molécula neutra NH_3 tem um poder muito menor de puxar o próton que a carga negativa dupla do íon óxido, que é uma base forte. Como resultado, somente uma pequena porção das moléculas de NH_3 são convertidas em íons NH_4^+ (Fig. 10.5). A amônia é então um exemplo de uma base fraca. Todas as aminas são bases fracas em água. Quando olhamos para uma solução aquosa de amônia, devemos imaginar os prótons sendo incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O, de tal forma que haja sempre uma concentração constante, mas pequena, de íons NH_4^+ e OH^-.

Uma *base fraca* é uma espécie que está incompletamente protonada em solução.

Aminas são derivados orgânicos da amônia; um exemplo é a metilamina, CH_3NH_2.

A transferência de prótons em solução atinge o equilíbrio rapidamente; e para todos os ácidos e bases fracos, devemos considerar a reação inversa da transferência de prótons bem como a reação direta. Por exemplo, o íon CN^-, produzido quando HCN perde um próton para a água, pode aceitar um próton de uma molécula de água para formar HCN de novo. Assim, de acordo com a definição de Brønsted, CN^- é uma base: ele é chamado de base "conjugada" do HCN. Em geral uma **base conjugada** é a espécie à esquerda quando um ácido doa um próton:

$$\text{Ácido} \xrightarrow{\text{doa } H^+} \text{base conjugada}$$

De acordo com esta definição, CO_3^{2-} é a base conjugada de HCO_3^- e O^{2-} é a base conjugada de OH^-.

Como o HCN é um ácido que pode ser entendido como formado pela união de um próton a um íon cianeto, ele é o ácido "conjugado" da base CN^-. Em geral, um **ácido conjugado** é uma espécie formada quando uma base aceita um próton:

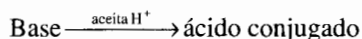
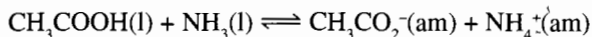
$$\text{Base} \xrightarrow{\text{aceita } H^+} \text{ácido conjugado}$$

De acordo com essa definição, HCO_3^- é o ácido conjugado do CO_3^{2-} e o OH^- é o ácido conjugado do O^{2-}.

FIGURA 10.4 Quando um íon óxido está presente na água, ele exerce tão forte atração sobre o núcleo do átomo de hidrogênio em uma molécula de água vizinha que o núcleo é puxado para fora da molécula. Como resultado, o íon óxido forma dois íons hidróxido.

AUTOTESTE **10.1A** Qual é (a) o ácido conjugado do OH^-; (b) a base conjugada do HPO_4^{2-}?
[***Resposta***: (a) H_2O; (b) PO_4^{3-}]

AUTOTESTE **10.1B** Qual é (a) o ácido conjugado do H_2O; (b) a base conjugada do NH_3?

As definições de Brønsted de ácidos e bases se aplicam a espécies em solventes não-aquosos tanto quanto em água. Por exemplo, quando o ácido acético é adicionado à amônia líquida, a transferência de prótons ocorre e o seguinte equilíbrio é atingido:

$$CH_3COOH(l) + NH_3(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(am) + NH_4^+(am)$$

(A indicação *am* demonstra que a espécie está dissolvida em amônia líquida.) Prótons podem ser transferidos de ácidos para bases até mesmo na fase gasosa, na ausência de um solvente. Por exemplo, os gases cloreto de hidrogênio e amônia reagem pela transferência de um próton quando são misturados. Eles produzem um pó fino de cloreto de amônio freqüentemente visto cobrindo superfícies em laboratórios de química:

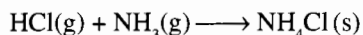
$$HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

As reações de transferência de prótons podem ser entendidas como um tipo especial de reação ácido-base de Lewis. Lembre das Seções 2.12 e 2.13 em que um ácido de Lewis é definido

FIGURA 10.5 Neste retrato da estrutura de uma solução de amônia em água, vemos que há moléculas de NH_3 ainda presentes porque nem todas elas foram protonadas pela transferência de íons hidrogênio da água. Em uma solução típica, cerca de 1 em cada 100 moléculas de NH_3 estão protonadas.

como um receptor de um par de elétrons e uma base de Lewis é definida como um doador de um par de elétrons. Um próton (H^+) é um receptor de um par de elétrons e, portanto um ácido de Lewis, por isso ele pode unir-se a um par de elétrons isolado em uma base de Lewis. Em outras palavras, um ácido de Brønsted é um fornecedor de um ácido de Lewis particular; um próton. Uma base de Brønsted é um tipo especial de base de Lewis, uma substância que pode utilizar um par de elétrons isolados para ligar-se a um próton.

Um ácido é um doador de próton e uma base é um receptor de próton. A base conjugada de um ácido é a base formada quando o ácido doou o próton. O ácido conjugado de uma base é o ácido que se formou quando a base aceitou o próton.

AUTOTESTE **10.2A** Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos no equilíbrio de transferência de prótons $HNO_2(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$. (b) Qual espécie (não necessariamente mostrada explicitamente) é um ácido de Lewis e qual é uma base de Lewis?

[***Resposta***: Ácidos, HNO_2, $H_2PO_4^-$; bases, HPO_4^{2-}; NO_2^-; (b) Ácido de Lewis, H^+; base de Lewis. HPO_4^{2-}]

AUTOTESTE **10.2B** Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos no equilíbrio de transferência de prótons $HCO_3^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + NH_3(aq)$. (b) Qual espécie (não necessariamente mostrada explicitamente) é um ácido de Lewis e qual é uma base de Lewis?

10.2 A troca de prótons entre moléculas de água

Uma das mais surpreendentes implicações das definições de ácidos e bases de Brønsted é que a mesma substância pode ser ambos, ácido e base! Por exemplo, vimos que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (tal como HCl ou HCN) para formar um íon H_3O^+. Então, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton para uma base (tal como O^{2-} ou NH_3) e tornar-se um íon OH^-. Assim, a água é também um ácido. Dizemos, então, que a água é **anfiprótica**, significando que pode agir como ambos, doador e receptor de prótons.

Você verá também o termo *anfotérico*. Uma substância anfotérica é uma substância que reage com ambos, ácidos e bases. O termo *anfiprótico* é mais específico e refere-se à habilidade de ambas, doação e aceitação de prótons.

Um outro termo comum para autoprotólise é *autoionização*.

Como a água é anfiprótica — porque ela é ambos, ácido e base — a transferência de prótons entre moléculas de água ocorre até mesmo em água pura. A reação é muito rápida e o equilíbrio

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(g) + OH^-(l) \quad \textbf{(A)}$$

está sempre presente em água e soluções aquosas. Sempre que olhamos para um copo de água, podemos imaginar um incessante e rápido pula-pula de prótons de uma molécula para outra. Este tipo de reação, no qual uma molécula transfere prótons para outra molécula da mesma classe, é chamada de **autoprotólise** (Fig. 10.6). Como uma ligação O—H é forte,

FIGURA 10.6 Como resultado da autoprotólise, a água pura consiste de íons hidrônio e íons hidróxido assim como de moléculas de água. A concentração dos íons que resultam da autoprotólise é somente cerca de 10^{-7} mol·L^{-1}, assim somente 1 molécula em 200 milhões está ionizada.

devemos suspeitar que a proporção transferida é muito pequena. A termodinâmica nos permite estimar a constante de equilíbrio para a reação e ver se esta expectativa é verdadeira.

Como fazemos isso?

As constantes de equilíbrio podem ser calculadas a partir da energia livre padrão para a reação (Seção 9.2); e dos dados do Apêndice 2A para a reação A, podemos escrever

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta G_f^\circ(H_3O^+, aq) + \Delta G_f^\circ(OH^-, aq) - 2\Delta G_f^\circ(H_2O, l)\\ &= (-237{,}13) + (-157{,}24) - 2 \times (-237{,}13)\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &= +79{,}89\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

A reação tem uma energia livre padrão grande e positiva, então esperamos que a constante de equilíbrio seja muito menor que 1 e, portanto, pouquíssimas moléculas de água estarão ionizadas no equilíbrio. Especificamente, da equação 10 do Capítulo 9, a 298 K:

$$\begin{aligned}\ln K &= -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{7{,}989 \times 10^4\ J\cdot mol^{-1}}{(8{,}3145\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) \times (298\ K)}\\ &= -32{,}24\end{aligned}$$

Calculando o antilogaritmo de $\ln K$ resulta $K = 1{,}0 \times 10^{-14}$ a 298 K. Esse valor muito pequeno indica que somente uma diminuta proporção de moléculas de água está ionizada, como suspeitávamos.

Vamos ver se a predição termodinâmica é experimentalmente comprovada. A constante de equilíbrio para a reação A é

$$K = \frac{a_{H_3O^+}\, a_{OH^-}}{a_{H_2O}^{\,2}}$$

Em soluções diluídas (as únicas que consideramos), o solvente, água, está muito próximo da pureza, assim a sua atividade é 1. Como vimos na Seção 9.2, a atividade de um soluto J, descrita como a_J, é igual ao valor numérico da molaridade, [J]. A expressão resultante é chamada de **constante de autoprotólise** da água e é escrita K_w:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] \qquad (1)$$

K_w é também conhecida como *constante de autoionização* da água.

Em água pura a 25°C, as concentrações molares de H_3O^+ e OH^- são iguais e são conhecidas experimentalmente como sendo $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, assim

$$K_w = (1{,}0 \times 10^{-7}) \times (1{,}0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Este valor concorda com o valor obtido da termodinâmica. As concentrações de H_3O^+ e OH^- são muito baixas em água pura, o que explica porque a água pura é tão pobre condutora de eletricidade. Para entender a pequeníssima extensão da autoprotólise, imagine cada letra deste livro como uma molécula de água. Precisaríamos procurar no meio de mais de 50 volumes para encontrar uma molécula de água ionizada.

Agora chegamos a um ponto muito importante que será a base de muito material deste e do próximo capítulo. *Como K_w é uma constante de equilíbrio, o produto das concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- é sempre igual a K_w.* Podemos aumentar a concentração de íons H_3O^+ pela adição de ácido, e nesse caso a concentração de íons OH^- deve decrescer para preservar o valor de K_w. Alternativamente, podemos aumentar a concentração de íons OH^- pela adição de base, mas então a concentração de íons H_3O^+ deve diminuir. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de H_3O^+ e OH^- como uma gangorra; quando uma sobe a outra desce (Fig. 10.7).

Como a transferência de prótons é muito rápida, os prótons podem ser tratados como estando sempre em equilíbrio.

Em solução aquosa, as concentrações de íons H_3O^+ e OH^- estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise; se uma concentração é aumentada, a outra deve decrescer para manter o valor de K_w.

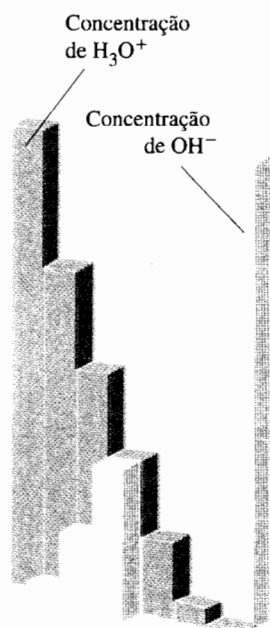



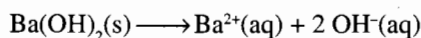
FIGURA 10.7 O produto das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água (água pura e soluções aquosas) é uma constante. Se a concentração de um tipo de íon cresce, a outra deve decrescer para manter o produto das concentrações constante.

EXEMPLO 10.1 Calculando as molaridades dos íons em uma solução de base forte

Quais são as molaridades de H_3O^+ e OH^- em $Ba(OH)_2$(aq) 0,0030 M, a 25°C?

ESTRATÉGIA Uma base forte está quase que inteiramente presente como OH^- em água. Primeiro decida se a base é forte; se for, decida através da fórmula química, quantos íons OH^- são fornecidos por cada fórmula unitária. Então calcule a molaridade desses íons em solução. Para encontrar a molaridade dos íons H_3O^+, use a constante de autoprotólise da água $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

SOLUÇÃO O hidróxido de bário é um hidróxido de um metal alcalino terroso, assim é uma base forte (ver Seção J). A equação

$$Ba(OH)_2(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

nos diz que 1 mol de $Ba(OH)_2 \simeq$ 2 mol de OH^-. Como a molaridade do $Ba(OH)_2$(aq) é 0,0030 mol·L^{-1}, segue que a molaridade de OH^- é duas vezes esse valor, ou 0,0060 mol·L^{-1}. Então para a molaridade dos íons H_3O^+, escrevemos

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0060} = 1,7 \times 10^{-12}$$

Isto é, a molaridade dos íons H_3O^+ em solução é $1,7 \times 10^{-12}$ mol L^{-1}.

AUTOTESTE 10.3A Estime as molaridades do H_3O^+ e do OH^- a 25°C em HI(aq) $6,0 \times 10^{-5}$ M.
[*Resposta*: $6,0 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; $1,7 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}]

AUTOTESTE 10.3A Estime as molaridades do H_3O^+ e do OH^- a 25°C em NaOH(aq) $2,2 \times 10^{-3}$ M.

10.3 A escala de pH

A molaridade do H_3O^+ varia em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções pode ser maior que 1 mol·L^{-1} e em outras pode ser menor que 10^{-14} mol·L^{-1}. Os químicos evitam a dificuldade de lidar com uma gama extensa de valores pelo uso de logaritmos, que condensa os valores em um intervalo muito menor e mais conveniente (Fig. 10.8). Assim, as molaridades do íon hidrônio são usualmente indicadas em termos do **pH** de soluções:

$$pH = -\log [H_3O^+] \qquad (2)$$

Mais formalmente, se usa a atividade do íon hidrônio, e $pH = -\log a_{H_3O^+}$.

O logaritmo nesta definição é o logaritmo comum, na base 10. Como usual, $[H_3O^+]$ é o valor numérico da molaridade dos íons H_3O^+. Por exemplo, o pH da água pura, na qual a molaridade do H_3O^+ é $1,0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1} a 25°C é

$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,0$$

A maioria das soluções que encontramos tem um pH no intervalo de 0 a 14, mas valores fora desse intervalo são possíveis. A escala de pH foi introduzida pelo químico dinamarquês Søren Sørensen, em 1909, no transcorrer do seu trabalho de controle de qualidade na preparação de cerveja, e hoje é usada nas ciências, medicina e engenharia.

O valor negativo do logaritmo é usado somente para permitir que a maioria dos valores de pH sejam indicados como números positivos.

O sinal negativo na definição do pH significa que *quanto maior a concentração molar de H_3O^+, menor o pH* (Fig. 10.9):

O pH da água pura é 7.

O pH de uma solução ácida é menor que 7.

O pH de uma solução básica é maior que 7.

Como o pH é o logaritmo comum negativo da concentração, uma mudança de uma unidade de pH significa que a molaridade do íon H_3O^+ mudou por um fator 10. Por exemplo, quando o pH diminui de 5 para 4, a molaridade do H_3O^+ cresce por um fator 10, de 10^{-5} mol·L^{-1} para 10^{-4} mol·L^{-1}.

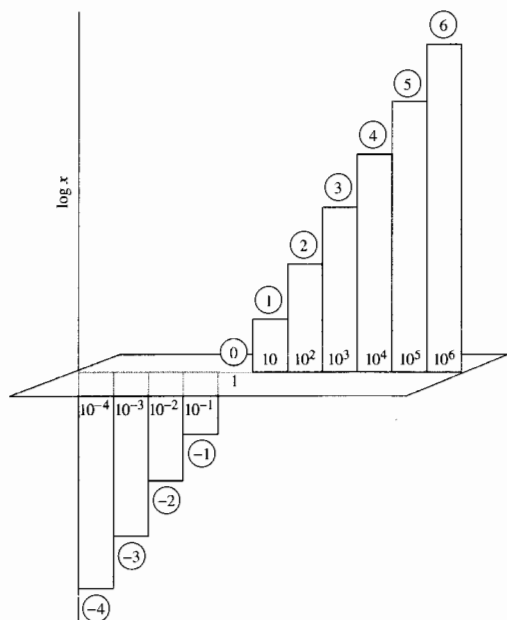



FIGURA 10.8 Intervalos muito grandes de números são difíceis de representar graficamente. Entretanto, seus logaritmos abrangem um intervalo muito menor e podem ser representados facilmente. Observe como os números mostrados aqui variam em 10 ordens de magnitude (de 10^{-4} a 10^6), mas seus logaritmos variam em 10 unidades de (−4 a 6).

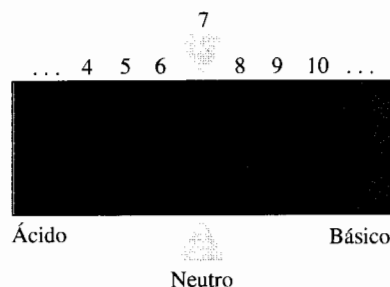



FIGURA 10.9 Os números no topo do retângulo são valores de pH. Observe que a neutralidade corresponde ao pH de 7; valores menores correspondem a soluções ácidas, valores maiores são para soluções básicas. A maioria dos valores de pH fica no intervalo de 1 a 14, mas, em princípio, os valores do pH podem ficar fora desse intervalo — e podem também ser negativos.

EXEMPLO 10.2 Calculando um pH a partir de uma molaridade

Qual é o pH de (a) sangue humano, no qual a molaridade dos íons H_3O^+ é igual a $4{,}0 \times 10^{-8}$ mol·L⁻¹; (b) HCl(aq) 0,020 M; (c) KOH(aq) 0,040 M?

ESTRATÉGIA O pH é calculado pela Eq. 2. Para os ácidos fortes, a molaridade do H_3O^+ é igual à molaridade do ácido; para ácidos, espera-se pH < 7. Para as bases fortes, primeiro encontre a molaridade do OH^-, então converta para $[H_3O^+]$ usando $[H_3O^+][OH^-] = K_w$, como descrito no Exemplo 10.1; para as bases, espera-se pH > 7. O número de dígitos após a vírgula no valor do pH é igual ao número de algarismos significativos na correspondente molaridade, porque os dígitos que precedem a vírgula simplesmente indicam a potência de 10 nos dados (como em $\log 10^5 = 5$).

SOLUÇÃO (a) Para uma solução na qual a molaridade dos íons H_3O^+ é $4{,}0 \times 10^{-8}$ $mol \cdot L^{-1}$,

$$pH = -\log(4{,}0 \times 10^{-8}) = 7{,}40$$

(b) Como o HCl é um ácido forte, a molaridade do H_3O^+ é 0,020 $mol \cdot L^{-1}$. Então,

$$pH = -\log 0{,}020 = 1{,}70$$

(c) Cada fórmula unitária de KOH (uma base forte) fornece um íon OH^-; então a molaridade do OH^- é 0,040 $mol \cdot L^{-1}$ e

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 1{,}0^{-14}}{0{,}040} = 2{,}5 \times 10^{-13}$$

Conseqüentemente,

$$pH = -\log(2{,}5 \times 10^{-13}) = 12{,}60$$

AUTOTESTE **10.4A** Calcule o pH de (a) amônia para limpeza caseira, para a qual a molaridade do OH^- é cerca de 3×10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$; (b) $HClO_4$(aq) $6{,}0 \times 10^{-5}$ M.

[***Resposta***: (a) 11,5; (b) 4,22]

AUTOTESTE **10.4B** Calcule o pH do NaOH(aq) 0,077 M.

FIGURA 10.10 Um pHmetro é um voltímetro que mede a diferença de potencial (a "voltagem") entre dois eletrodos que são imersos na solução. O mostrador é calibrado para dar diretamente o pH. As duas amostras são (a) suco de laranja e (b) suco de limão. Observe que o último tem pH menor e portanto uma concentração maior de íons hidrônio.

Podemos estimar o pH de uma solução aquosa rapidamente usando um *papel indicador universal*, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um pHmetro (Fig. 10.10). Este instrumento consiste de um voltímetro conectado a dois eletrodos que são mergulhados na solução. A diferença no potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado na Seção 12.11); assim desde que a escala no medidor seja calibrada, o pH pode ser lido diretamente. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA – Environmental Protection Agency) define o lixo como corrosivo se seu pH é menor que 3,0 (altamente ácido) ou maior que 12,5 (altamente básico). O suco de limão, com um pH de cerca de 2,5, pode ser considerado corrosivo, assim como soluções de NaOH(aq) 1 M, para as quais o pH é 14.

Para converter pH para a molaridade de H_3O^+, revertemos o sinal do pH e tomamos seu antilogaritmo:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \qquad (3)$$

AUTOTESTE **10.5A** O pH dos fluidos estomacais é cerca de 1,7. Qual é a molaridade do H_3O^+ no estômago?

[***Resposta:*** 2×10^{-2} mol·L^{-1}]

AUTOTESTE **10.5B** O pH dos fluidos pancreáticos, que ajudam a digestão da comida, uma vez que deixou o estômago, é cerca de 8,2. Qual é a molaridade aproximada do H_3O^+ nos fluidos pancreáticos?

FIGURA 10.11 Valores típicos de pH para soluções aquosas comuns. As regiões em marrom indicam os pH de líquidos considerados corrosivos.

A Figura 10.11 mostra os resultados de medidas de pH para uma seleção de líquidos e bebidas. Suco de limão fresco tem pH de 2,5, correspondendo a uma molaridade de H_3O^+ de 3×10^{-3} mol·L^{-1}. A chuva natural, com acidez devida principalmente ao dióxido de carbono dissolvido, tem pH em torno de 5,7.

A escala de pH é usada para indicar a molaridade de H_3O^+: pH = – log [H_3O^+]. Um pH alto indica uma solução básica, um pH baixo uma solução básica; uma solução neutra tem pH = 7.

10.4 O pOH de soluções

Muitas expressões quantitativas envolvendo ácidos e bases são extremamente simplificadas e mais facilmente lembradas pelo uso de logaritmos. A quantidade **pX** é uma generalização de pH:

$$pX = -\log X \qquad (4)$$

Por exemplo, **pOH** é definido como

$$pOH = -\log [OH^-] \qquad (5)$$

O pH é conveniente para exprimir as molaridades dos íons OH^- em solução. Por exemplo, na água pura, onde a molaridade dos íons OH^- é $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, o pOH é 7,00. Similarmente, por pK_w, entendemos

$$pK_w = -\log K_w = -\log(1{,}0 \times 10^{-14}) = 14{,}00$$

Usando logaritmos, podemos também derivar uma relação simples entre pH e pOH de uma solução.

Como fazemos isso?
Começamos por escrever a expressão para a constante de autoprotólise da água, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$. Então tomamos o logaritmo de ambos os lados e usamos $\log ab = \log a + \log b$. Obtemos

$$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = \log K_w$$

Multiplicando os dois lados da equação por (–1) temos

$$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log K_w$$

que é o mesmo que

$$pH + pOH = pK_w \quad \textbf{(6a)}$$

Como $pK_w = 14{,}00$ a 25°C, a esta temperatura

$$pH + pOH = 14{,}00 \quad \textbf{(6b)}$$

De fato, é mais simples usar a Eq. 6 para calcular o pH de uma solução de uma base forte do que o procedimento do Exemplo 10.2. Como $[OH^-] = 0{,}0060\ mol{\cdot}L^{-1}$ para a solução tratada lá, pOH = – log(0,0060) = 2,22; então pH = 14,00 –2,22 = 11,78.

O pH e o pOH de uma solução estão relacionados por pH + pOH = pK_w.

Ácidos e bases fracos

Quando medimos o pH de $CH_3COOH(aq)$ 0,10 M, achamos um valor próximo de 3. Em contraste quando fazemos a mesma medida em HCl(aq) 0,10 M, encontramos um pH próximo a 1. Temos que concluir que a molaridade de H_3O^+ em $CH_3COOH(aq)$ 0,10 M é *menor* que em HCl(aq) 0,10 M. Similarmente, encontramos que o pH de $NH_3(aq)$ 0,10 M é próximo de 11, o de NaOH(aq) 0,10 M é próximo de 13. Isto é, a molaridade do H_3O^+ é *maior* em $NH_3(aq)$ 0,10 M do que em NaOH(aq) 0,10 M. A explicação deve ser que o CH_3COOH não está completamente deprotonado e que o NH_3 não está completamente protonado em água. Isto é, eles são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A deprotonação incompleta do CH_3COOH explica porque as soluções de HCl e CH_3COOH com a mesma molaridade reagem a diferentes velocidades (Fig 10.12).

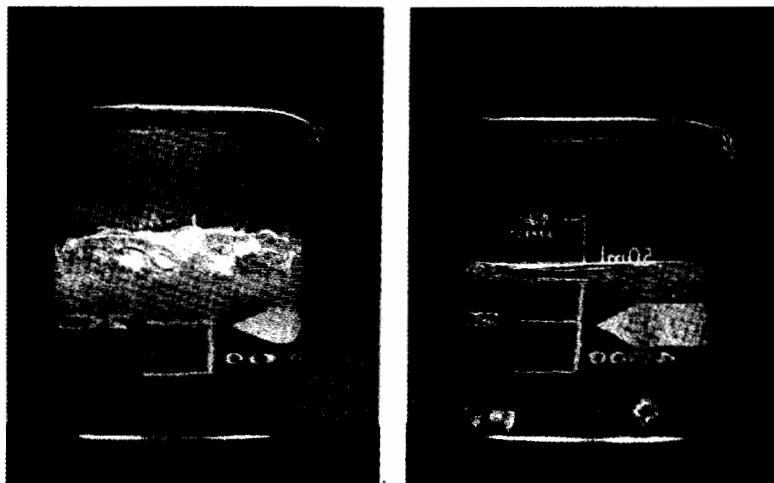



FIGURA 10.12 Massas iguais de magnésio metálico foram adicionadas a soluções de HCl, um ácido forte (esquerda), e de CH_3COOH, um ácido fraco (direita). Embora os ácidos estejam na mesma concentração, a velocidade de produção do hidrogênio, que depende da concentração dos íons hidrônio, é muito maior no ácido forte.

A maioria dos ácidos e bases que existem na natureza são fracos. Por exemplo, a acidez natural de um rio é geralmente devida à presença do ácido carbônico (H_2CO_3, vindo do CO_2 dissolvido), íons hidrogenofosfato (tal como o $H_2PO_4^-$, da degradação dos fertilizantes), ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação dos tecidos das plantas. Similarmente, a maioria das bases ocorrentes é fraca. Elas freqüentemente vêm da decomposição de compostos contendo nitrogênio em ausência de ar. Por exemplo, o odor de peixe morto é devido a aminas, que são bases fracas.

O suco de limão, que contém ácido cítrico, é freqüentemente adicionado a pratos de peixe para eliminar o cheiro de algumas das suas aminas.

10.5 As constantes de acidez e de basicidade

Quando imaginamos a composição de uma solução de um ácido fraco em água, consideramos uma solução que contém:

1 As moléculas ou os íons do ácido e uma pequena concentração de suas bases conjugadas.

2 Uma pequena concentração de íons H_3O^+ formados pela transferência de prótons para as moléculas de água.

3 Uma muito, muito pequena concentração de íons OH^-, que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Todas essas espécies estão em um equilíbrio dinâmico incessante. Similarmente, para uma solução de base fraca, podemos imaginar:

1 As moléculas ou os íons da base e uma pequena concentração de seus ácidos conjugados.

2 Uma pequena concentração de íons OH^- formados pela transferência de prótons das moléculas de água.

3 Uma muito, muito pequena concentração de íons H_3O^+, que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Como os ácidos e bases conjugados estão em equilíbrio em solução, podemos expressar a composição da solução de um ácido ou de uma base em termos da constante de equilíbrio para a transferência de prótons. Por exemplo, para o ácido acético em água,

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \quad \textbf{(B)}$$

a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{H_3O^+}a_{CH_3CO_2^-}}{a_{CH_3COOH}a_{H_2O}} \quad (7)$$

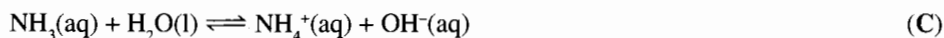
Como as soluções que consideramos são diluídas e a água é sempre pura, a atividade da H_2O pode ser considerada igual a 1 e as atividades das outras espécies podem ser consideradas iguais as suas molaridades. A expressão resultante é chamada de **constante de acidez**, indicada como K_a:

K_a é também amplamente conhecida como *constante de ionização* ou *constante de dissociação de ácido*.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]} \quad (8)$$

O valor experimental da K_a para o ácido acético a 25°C é $1{,}8 \times 10^{-5}$. Esse pequeno valor nos diz que somente uma pequena porção das moléculas de CH_3COOH doa seus prótons quando dissolvida em água. Dependendo da concentração, cerca de 99 em 100 moléculas de CH_3COOH permanecem intactas. Este valor é típico para ácidos fracos em água (Fig. 10.13). As constantes de acidez de outros ácidos fracos são dadas na Tabela 10.1.

Podemos também escrever uma constante de equilíbrio para a transferência de prótons de uma base em água. Para a amônia aquosa, por exemplo,

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad \textbf{(C)}$$

a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{NH_4^+}a_{OH^-}}{a_{H_2O}a_{NH_3}} \quad (9)$$

TABELA 10.1 Constantes de acidez a 25°C*

Ácido	K_a	pK_a
ácido tricloroacético, CCl_3COOH	$3{,}0 \times 10^{-1}$	0,52
ácido benzeno sulfônico, $C_6H_5SO_3H$	$2{,}0 \times 10^{-1}$	0,70
ácido iódico, HIO_3	$1{,}7 \times 10^{-1}$	0,77
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1{,}5 \times 10^{-2}$	1,81
ácido cloroso, $HClO_2$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7{,}6 \times 10^{-3}$	2,12
ácido cloroacético, $CH_2ClCOOH$	$1{,}4 \times 10^{-3}$	2,85
ácido lático, $CH_3CH(OH)COOH$	$8{,}4 \times 10^{-4}$	3,08
ácido nitroso, HNO_2	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37
ácido fluorídrico, HF	$3{,}5 \times 10^{-4}$	3,45
ácido fórmico, HCOOH	$1{,}8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benzóico, C_6H_5COOH	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido acético, CH_3COOH	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido carbônico, H_2CO_3	$4{,}3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido hipocloroso, HClO	$3{,}0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido hipobromoso, HBrO	$2{,}0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido bórico, $B(OH)_3$†	$7{,}2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido cianídrico, HCN	$4{,}9 \times 10^{-10}$	9,31
fenol, C_6H_5OH	$1{,}3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido hipoiodoso, HIO	$2{,}3 \times 10^{-11}$	10,64

* Os valores de K_a listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_a com mais algarismos significativos que os mostrados de forma a minimizar os erros de arredondamento. Valores para os ácidos polipróticos — aqueles capazes de doar mais de um próton — referem-se à primeira deprotonação.

† O equilíbrio de transferência de prótons é $B(OH)_3(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$.

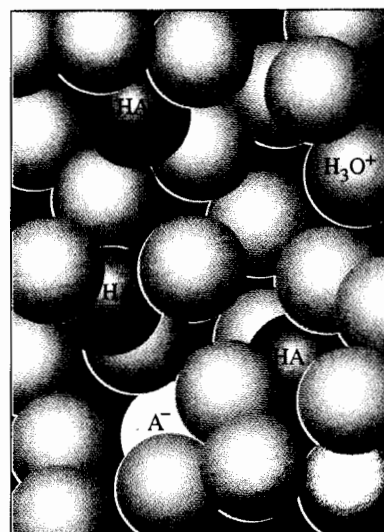



FIGURA 10.13 Em uma solução de ácido fraco, somente alguns átomos de hidrogênio ácido estão presentes como íons hidrônio (as esferas vermelhas), e a solução contém uma alta proporção de moléculas de ácido originais (HA, esferas cinza).

Em soluções diluídas, a água é sempre pura, e sua atividade pode ser tomada como igual a 1. Com esta aproximação, obtemos a **constante de basicidade**, K_b:

K_b é também amplamente conhecida como *constante de ionização de base*.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (10)$$

Para a amônia em água a 25°C, o valor experimental de K_b é $1{,}8 \times 10^{-5}$. Este pequeno valor nos indica que normalmente somente uma pequena porção de moléculas de NH_3 está presente como NH_4^+. Cálculos de equilíbrio do tipo que usamos na Seção 9.7 e que faremos em mais detalhes mais tarde confirmam esta conclusão. Eles mostram que somente 1 em 100 moléculas está protonada em uma solução normal (Fig. 10.14). As constantes de basicidade de algumas bases fracas são dadas na Tabela 10.2.

Constantes de acidez e de basicidade são comumente indicadas através de seus logaritmos negativos, pela definição

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b \qquad (11)$$

Quanto menor valor de K_a, maior o valor de pK_a; em outras palavras, quanto maior o valor de pK_a, mais fraco é o ácido. Por exemplo, o pK_a do ácido tricloro acético é 0,5, enquanto que o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, é próximo de 5. Considerações similares apli-

FIGURA 10.14 Em uma solução de base fraca, somente uma pequena proporção de moléculas da base (B, representadas aqui pelas esferas cinza) aceitaram prótons das moléculas de água (as esferas azuis) para formar íons HB^+ (as esferas vermelhas) e íons OH^-.

TABELA 10.2 Constantes de basicidade a 25°C*

Base	K_b	pK_b
uréia, $CO(NH_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90
anilina, $C_6H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37
piridina, C_5H_5N	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75
hidroxilamina, NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97
nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98
morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79
hidrazina, NH_2NH_2	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77
amônia, NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
trimetilamina, $(CH_3)_3N$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
metilamina, CH_3NH_2	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
dimetilamina, $(CH_3)_2NH$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
etilamina, $C_2H_5NH_2$	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
trietilamina, $(C_2H_5)_3N$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99

*Os valores de K_b listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_b com mais algarismos significativos que os aqui mostrados para evitar erros de arredondamento.

cam-se às bases: quanto mais alto o valor de pK_b, mais fraca é a base. Os valores de pK_a e pK_b estão incluídos nas Tabelas 10.1 e 10.2.

A força de doação de prótons de um ácido é medida pela sua constante de acidez; a força de aceitação de prótons de uma base é medida pela sua constante de basicidade. Quanto maior a constante, maior a respectiva força. Quanto mais alto o valor de pK, mais fraco será o ácido ou a base.

10.6 A gangorra da conjugação

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte porque está totalmente deprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl^-, deve ser muito, muito fraca receptora de prótons. Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato, $CH_3CO_2^-$, deve ser um receptor de prótons relativamente bom, porque ele prontamente forma moléculas de CH_3COOH em água. Similarmente, observe que, como a metilamina, CH_3NH_2, é uma base mais forte que a amônia (veja a Tabela 10.2), o ácido conjugado da metilamina — o íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$ — deve ser um doador de prótons mais fraco que o NH_4^+. Em geral,

Quanto mais forte o ácido, mais fraca será sua base conjugada.

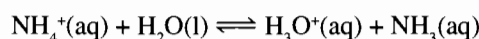
Quanto mais forte a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Estas são conclusões qualitativas. Devemos ser capazes de usar as constantes de acidez e de basicidade — que são medidas das forças dos ácidos e das bases — para expressá-las quantitativamente.

Como fazemos isso?
Considere o equilíbrio de transferência de prótons da amônia, reação C, para a qual

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Agora considere o equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia, NH_4^+, em água:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

A constante de acidez para o íon amônio é então

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Agora multiplicando estas duas constantes de equilíbrio obtemos

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+]\cancel{[NH_3]}}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-]$$

Do lado direito reconhecemos K_w; e assim podemos escrever

$$K_a \times K_b = K_w \quad \textbf{(12a)}$$

Quando calculamos o logaritmo de ambos os lados, obtemos

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

Multiplicando por –1, a expressão torna-se

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad \textbf{(12b)}$$

Nesta expressão, K_a é a constante de acidez e K_b é a constante de basicidade de um par conjugado de um ácido e uma base (tais como $CH_3COOH/CH_3CO_2^-$ ou NH_4^+/NH_3) em água.

A Equação 12 confirma a relação de troca entre as forças dos ácidos e bases conjugadas, na qual se K_a é alto, K_b deve ser baixo, ou vice-versa, para satisfazer a Eq. 12. Isto é, se um ácido tem uma constante K_a grande, sua base conjugada tem um pequeno K_b. Por exemplo, como o pK_b do NH_3 é 4,75, o pK_a do NH_4^+ a 25°C é

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14{,}00 - 4{,}75 = 9{,}25$$

Este valor mostra que o NH_4^+ é um doador de prótons mais fraco que o ácido acético (pK_a = 4,75) mas mais forte que o ácido hipoiodoso (HIO, pK_a = 10,64). Esta relação recíproca está resumida na Figura 10.15 e na Tabela 10.3.

Quanto mais forte é o ácido, mais fraca é a sua base conjugada; quanto mais forte é a base, mais fraco é o seu ácido conjugado.

FIGURA 10.15 A soma do pK_a de um ácido (rosa) e do pK_b de sua base conjugada (azul) é constante, e igual a pK_w, que é 14,00 a 25°C. Os valores das constantes nos permitem organizar os ácidos e as bases em ordem de força em uma única tabela.

EXEMPLO 10.3 Calculando as forças relativas de ácidos e bases

Podemos usar a informação das Tabelas 10.1 e 10.2 para determinar as forças relativas de ácidos e bases em solução. Por exemplo, suponha que necessitamos decidir qual dos membros de (a) HF ou HIO_3; (b) NO_2^- ou CN^- é o ácido ou a base mais forte em água. Precisamos saber que quanto maior o K_a de um ácido fraco, mais forte é o ácido e mais fraca a sua base conjugada. Similarmente, quanto mais alto o K_b de uma base fraca, mais forte é a base e mais fraco o seu ácido conjugado. (a) Como K_a (HIO_3) > K_a (HF), a conseqüência é que o HIO_3 é um ácido mais forte que o HF. (b) Como K_a (HNO_2) > K_a (HCN), e como o ácido mais forte tem a base conjugada mais fraca, conclui-se que o NO_2^- é uma base mais fraca que o CN^-. Conseqüentemente, o CN^- é a base mais forte.

Autoteste 10.6A Use as Tabelas 10.1 e 10.2 para decidir qual das espécies de cada par é o ácido ou a base mais forte: (a) HF ou HIO; (b) $C_6H_5CO_2^-$ ou $CH_2ClCO_2^-$; (c) $C_6H_5NH_2$ ou $(CH_3)_3N$; (d) $C_6H_5NH_3^+$ ou $(CH_3)_3NH^+$.

[***Resposta***: Ácidos mais fortes: (a) HF; (d) $C_6H_5NH_3^+$; bases mais fortes: (b) $C_6H_5CO_2^-$; (c) $(CH_3)_3N$].

Autoteste 10.6B Use as Tabelas 10.1 e 10.2 para decidir qual das espécies de cada par é o ácido ou base mais forte: (a) C_5H_5N ou NH_2NH_2; (b) $C_5H_5NH^+$ ou $NH_2NH_3^+$; (c) HIO_3 ou $HClO_2$; (d) ClO_2^- ou HSO_3^-.

TABELA 10.3 Pares conjugados de ácido-base organizados pela força

Nome do ácido	Fórmula	Fórmula da base	Nome
Ácido forte			**Base muito fraca**
ácido iodrídico	HI	I^-	íon iodeto
ácido perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	íon perclorato
ácido bromídrico	HBr	Br^-	íon brometo
ácido clorídrico	HCl	Cl^-	íon cloreto
ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	íon hidrogenossulfato
ácido clórico	$HClO_3$	ClO_3^-	íon clorato
ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	íon nitrato
íon hidrônio	H_3O^+	H_2O	*água*
ácido hidrogenossulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	íon sulfato
ácido fluorídrico	HF	F^-	íon fluoreto
ácido nitroso	HNO_2	NO_2^-	íon nitrito
ácido acético	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	íon acetato
ácido carbônico	H_2CO_3	HCO_3^-	íon hidrogenocarbonato
ácido sulfídrico	H_2S	HS^-	íon hidrogenossulfeto
íon amônio	NH_4^+	NH_3	amônia
ácido cianídrico	HCN	CN^-	íon cianeto
íon hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	íon carbonato
íon metilamônio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	metilamina
água	H_2O	OH^-	*íon hidróxido*
amônia	NH_3	NH_2^-	íon amida
hidrogênio	H_2	H^-	íon hidreto
metano	CH_4	CH_3^-	íon metila
íon hidróxido	OH^-	O^{2-}	íon óxido
Ácido muito fraco			**Base forte**

10.7 O papel do solvente na força dos ácidos

O que acontece quando um ácido forte se dissolve em água? Podemos descrever a transferência de um próton de um ácido para uma molécula de água como o resultado de um cabo de guerra entre o poder de aceitação de prótons da H_2O e A^-, a base conjugada do ácido forte. Se o ácido é HCl, então A^- é o Cl^-; e se o ácido é o HNO_3, então A^- é o NO_3^-. Como a base conjugada de um ácido forte é um receptor de prótons muito mais fraco que a água, o jogo de cabo de guerra é imediatamente resolvido em favor da H_2O. Como resultado, a solução irá conter apenas íons H_3O^+ e íons A^-; praticamente não sobrarão moléculas HA na solução. Observe que um ácido forte dá origem a outro ácido, H_3O^+, quando é dissolvido na água. Em outras palavras, o único doador de prótons que sobrevive em solução aquosa de um ácido forte é o íon H_3O^+. Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido H_3O^+, dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido H_3O^+ em água.

Agora suponha que, ao contrário, a base A^- seja um receptor de prótons mais forte que a água. O jogo de cabo de guerra para o próton agora favorece a base protonada — seu ácido conjugado HA. Por exemplo, se a base é CN^-, então o ácido é HCN, e uma grande proporção de moléculas de HCN sobrevive em solução. Este ácido é fraco, por isso está somente parcialmente deprotonado em solução aquosa.

Estas observações mostram que a força da H_2O como um receptor de prótons é um marco de fronteira entre os ácidos fortes e fracos em água. Qualquer ácido com uma base conjugada que fica acima da H_2O na lista de bases na Tabela 10.3 é um ácido forte em solução aquosa porque a água é um melhor receptor de prótons que a base conjugada do ácido. O ácido sulfúrico, H_2SO_4, é um exemplo: a água é um receptor de prótons mais forte que o HSO_4^-. Qualquer ácido com uma base conjugada que fica abaixo da posição da H_2O na Tabela 10.3 é um ácido fraco. Um exemplo é o ácido acético, CH_3COOH, que é fraco porque sua base conjugada, $CH_3CO_2^-$, é um receptor de prótons mais forte que a água.

◄◄ Os ácidos fortes comuns são aqueles listados na Tabela J.1.

As bases entram em um jogo de cabo de guerra similar; e mais uma vez, a água determina a localização da fronteira. Uma base é forte se seu ácido conjugado fica abaixo da H_2O na lista de ácidos na Tabela 10.3. Assim este ácido conjugado está virtualmente completamente desprotonado em água.

Estes princípios aplicam-se a qualquer solvente (Fig. 10.16): um ácido é forte se sua base conjugada é um receptor de prótons mais fraco que o solvente. Nesse caso, o jogo de cabo de guerra é resolvido em favor do solvente, e o ácido fica completamente deprotonado. O íon acetato, $CH_3CO_2^-$, é um receptor de prótons mais fraco que uma molécula de NH_3, assim o ácido acético é um ácido forte em amônia líquida. Uma base é forte se tem um poder de atração do próton maior que o do solvente; se o oposto é verdadeiro, a base é fraca.

Um doador de prótons mais forte que o H_3O^+ é um ácido forte em água; um doador de prótons mais fraco que o H_3O^+ é um ácido fraco em água. Um receptor de prótons mais fraco que o OH^- é uma base fraca em água; um receptor de prótons mais forte que o OH^- é uma base forte em água.

FIGURA 10.16 A habilidade de uma molécula ou de um íon de agir como um ácido ou base forte ou fraco depende do seu poder de atrair prótons (representado pelo número de triângulos) relativamente ao do solvente.

AUTOTESTE 10.7A Identifique cada uma das espécies como um ácido forte ou fraco: (a) $HClO_4$; (b) NH_4^+; (c) HNO_2.

[***Resposta***: (a) Ácido forte; (b) ácido fraco; (c) ácido fraco.]

AUTOTESTE 10.7B Identifique cada uma das espécies como uma base forte ou fraca: (a) ClO_4^-; (b) NH_2^-; (c) $CH_3CO_2^-$.

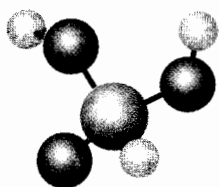
10.8 A estrutura molecular e a força dos ácidos

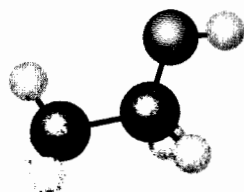
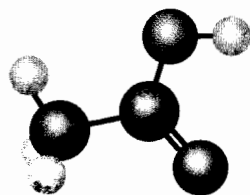
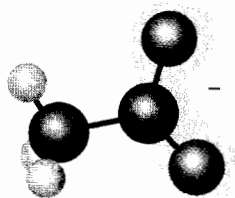
As forças relativas dos ácidos e bases são difíceis de prever por duas razões. Primeira, K_a e K_b são as constantes de equilíbrio, e portanto estão relacionadas à energia livre da reação de transferência de prótons. Elas conseqüentemente dependem tanto das considerações de entropia como das de energia. Segunda, o solvente desempenha um papel importante, então não podemos esperar que a força relativa dos ácidos dependa somente da molécula isolada. Entretanto, embora os valores absolutos sejam difíceis de predizer, podemos examinar tendências em uma série de compostos com estruturas similares. Como a força dos ácidos envolve a quebra da ligação H—A e a formação de uma ligação $H—OH_2$, podemos suspeitar que um fator que determina a força é a facilidade com que essas ligações são quebradas e formadas.

Aqui está uma oportunidade para você propor uma teoria.

Vamos olhar primeiro para a força da ligação de hidrogênio que HA forma com o átomo de O da molécula de H_2O. Sabemos que quanto mais polar for a ligação H—A, maior carga positiva parcial sobre H e, portanto mais forte a ligação de hidrogênio O···H—A. Como a polaridade da ligação H—A cresce com a eletronegatividade de A, podemos prever que *quanto maior a eletronegatividade de A, mais forte o ácido HA*. Por exemplo, a diferença de eletronegatividade é de 0,8 para a ligação N—H e de 1,8 para F—H; portanto, a ligação H—F é acentuadamente mais polar que a ligação N—H. Este fato é consistente com a observação de que o HF, mas não o NH_3, é um ácido em água. Em geral, a polaridade da ligação domina a tendência da força dos ácidos binários de elementos do mesmo período.

Mas, e sobre ácidos binários de elementos do mesmo grupo? Quando comparamos as forças relativas dos ácidos de haletos, verificamos que ficam na ordem HF < HCl < HBr < HI. A polaridade das ligações *decresce* para baixo no grupo, então um outro fator deve estar afetando a acidez. Vamos investigar se esta tendência correlaciona-se com a facilidade da quebra da ligação H—A. A ordem da força do ácido é sem dúvida consistente com o enfraquecimento da ligação H—A de cima para baixo no grupo (lembre da Fig. 2.13). Quanto mais fraca a ligação H—A, mais fácil é para o próton sair e mais forte é o ácido HA. A mesma tendência é encontrada para os ácidos do Grupo 16 em solução aquosa: a força dos ácidos fica na ordem $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$. Como a força dos ácidos e a polaridade das ligações decrescem de cima para baixo no grupo, parece que a força da ligação domina a tendência na força dos ácidos nestes dois conjuntos de ácidos binários.

Como todos os ácidos de haletos, exceto HF, são ácidos fortes, eles são nivelados em água. Portanto, para determinar suas forças relativas, eles devem ser estudados em um solvente que seja um receptor de prótons mais pobre que a água (tal como o ácido acético puro).

Quanto mais polar ou mais fraca a ligação H—A, mais forte o ácido.

1 Ácido fosforoso, H_3PO_3

10.9 A força dos oxiácidos

Podemos aprender mais sobre o efeito da estrutura sobre a acidez dos oxiácidos. Estes ácidos formam uma série útil de famílias: podemos trocar o átomo central sem modificar o número de átomos de oxigênio (como no $HClO_3$ e $HBrO_3$), ou podemos trocar o número de átomos de oxigênio sem mudar o átomo central (como no $HClO_3$ e $HClO_4$).

A alta polaridade da ligação O—H é uma das razões pelas quais o próton de um grupo —OH em uma molécula de oxiácido é ácido. Por exemplo, o ácido fosforoso, H_3PO_3, tem a estrutura $(HO)_2PHO$ (**1**): ele pode doar prótons dos dois grupos —OH, mas não aquele unido diretamente ao átomo de fósforo. A diferença de comportamento pode ser atribuída à eletronegatividade muito mais baixa do fósforo comparada à do oxigênio. Em quase todos os oxiácidos comuns, entretanto, todos os átomos de hidrogênio estão ligados ao átomo de oxigênio.

Vamos considerar a família dos oxiácidos na qual o número de átomos de oxigênio é constante, como nos ácidos hipohalosos HClO, HBrO e HIO. Olhando a Tabela 10.4, vemos que quanto maior a eletronegatividade do halogênio, mais forte é o oxiácido. Uma explicação parcial desta tendência é que os elétrons são ligeiramente deslocados da ligação O—H quando a eletronegatividade do halogênio aumenta. À medida que esses elétrons de ligação movem-se na direção do átomo central, a ligação O—H fica mais polar, e assim a molécula torna-se um ácido mais forte. Um halogênio que tem uma alta eletronegatividade também enfraquece sua base conjugada por tornar os elétrons na molécula menos acessíveis a um próton entrante.

2 Etanol, CH_3CH_2OH

Agora vamos considerar uma família de oxiácidos na qual o número de átomos de oxigênio varia, como nos oxiácidos de cloro, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$ e $HClO_4$, ou os oxiácidos de enxofre H_2SO_3 e H_2SO_4. Se observarmos a Tabela 10.5, veremos que *quanto maior o número de átomos de oxigênio ligado ao átomo central, mais forte o ácido.* Como o número de oxidação do átomo central aumenta quando o número de átomos de oxigênio aumenta, podemos também concluir que *quanto maior o número de oxidação do átomo central, mais forte é o ácido.*

3 Ácido acético, CH_3COOH

Podemos verificar o efeito do número de átomos de O na força dos ácidos orgânicos pela comparação entre álcoois e ácidos orgânicos. Vimos (Seção D) que álcoois são compostos orgânicos nos quais um grupo —OH está ligado a um átomo de carbono, como no etanol (**2**). Os ácidos carboxílicos têm um outro átomo de O ligado por uma dupla ligação ao mesmo átomo de carbono ao qual o grupo —OH está ligado, como no ácido acético (**3**). Embora os ácidos carboxílicos sejam ácidos fracos, eles são ácidos muito mais fortes que os álcoois em parte como resultado do poder de puxar elétrons do segundo átomo de O.

A força de um ácido carboxílico é também aumentada relativamente à de um álcool pela delocalização eletrônica na base conjugada. O segundo átomo de O de um grupo carboxila fornece um átomo eletronegativo adicional sobre o qual a carga negativa da base conjugada pode ser espalhada. Esta delocalização eletrônica estabiliza o ânion (**4**). Além disso, como a carga está distribuída sobre muitos átomos, ela é menos efetiva na atração de um próton. Um íon carboxilato é, portanto uma base mais fraca que a base conjugada de um álcool (por exemplo, o íon etóxido, $CH_3CH_2O^-$). Por isso, os ácidos carboxílicos são ácidos mais fortes

4 Íon acetato, $CH_3CO_2^-$

TABELA 10.4 Correlação entre a força do ácido e eletronegatividade

Ácido, HXO	Estrutura*	Eletronegatividade do átomo X	pK_a
ácido hipocloroso, HClO	:C̈l—Ö—H	3,2	7,53
ácido hipobromoso, HBrO	:B̈r—Ö—H	3,0	8,69
ácido hipoiodoso, HIO	:Ï—Ö—H	2,7	10,64

*A seta vermelha indica a direção do deslocamento da densidade eletrônica para longe da ligação O—H.

TABELA 10.5 Correlação entre a força do ácido e o número de oxidação

Ácido	Estrutura*	Número de oxidação do átomo de cloro	pK_a
ácido hipocloroso, HClO	$:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	+1	7,53
ácido cloroso, $HClO_2$	$(:\text{O}:=)\ :\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	+3	2,00
ácido clórico, $HClO_3$	$(:\text{O}:=)_2\ :\text{Cl}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	+5	forte
ácido perclórico, $HClO_4$	$\ddot{\text{O}}=\text{Cl}(=\text{O}:)_2-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	+7	forte

* A seta vermelha indica a direção do deslocamento da densidade eletrônica para longe da ligação O—H. As estruturas de Lewis mostradas são aquelas com a carga formal mais favorável.

que os álcoois. De fato, os álcoois tem um poder de doação de prótons tão fraco que não são usualmente considerados como oxiácidos.

A força dos ácidos carboxílicos também varia com o poder de atrair elétrons dos átomos ligados ao grupo carboxila. Como o hidrogênio é menos eletronegativo que o cloro, o grupo –CH_3 ligado ao —COOH no ácido acético é menos eletro-atraente que o grupo —CCl_3 no ácido tricloroacético. Conseqüentemente, esperamos que o CCl_3COOH seja um ácido mais forte que o CH_3COOH. Em acordo com estas previsões, o pK_a do ácido acético é 4,75, enquanto que o do tricloroacético é 0,52.

Quanto maior o número de átomos de oxigênio e maior a eletronegatividade dos átomos presentes na molécula, mais forte é o ácido. Essas tendências estão resumidas na Tabela 10.6.

TABELA 10.6 Correlações entre a estrutura molecular e a força do ácido

Tipo do ácido	Tendência
Binário	**1** Quanto mais polar a ligação H—A, mais forte é o ácido. Esse efeito é dominante para ácidos do mesmo período. **2** Quanto mais fraca a ligação H—A, mais forte é o ácido. Esse efeito é dominante para ácidos do mesmo grupo.
Oxiácido	**1** Quanto maior o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central (maior o número de oxidação do átomo central), mais forte é o ácido. **2** Para o mesmo número de átomos de O ligados ao átomo central, quanto maior a eletronegatividade do átomo central, mais forte é o ácido.
Carboxílico	**1** Quanto maiores forem as eletronegatividades dos grupos ligados ao grupo carboxila, mais forte o ácido.

EXEMPLO 10.4 Predizendo as forças relativas dos ácidos a partir das estruturas moleculares

Vamos predizer qual ácido dos seguintes pares é o mais forte (a) H_2S e H_2Se; (b) H_2SO_4 e H_2SO_3; (c) H_2SO_4 e H_3PO_4. Consideremos o resumo apresentado na Tabela 10.6. (a) O enxofre e o selênio são do mesmo grupo, e esperamos que a ligação H—Se seja mais fraca que a ligação H—S. Então, de acordo com a regra 2 para ácidos binários, pode-se esperar que H_2Se seja o ácido mais forte. (b) O H_2SO_4 tem maior número de átomos de O ligados ao átomo de S e o número de oxidação do enxofre é +6, enquanto que, no H_2SO_3, o enxofre tem número de oxidação de somente +4. Então, de acordo com a regra 1 para os oxiácidos, espera-se que o H_2SO_4 seja o ácido mais forte. (c) Ambos têm quatro átomos de O ligados ao átomo central; mas a eletronegatividade do enxofre é maior que a do fósforo, então, de acordo com a regra 2 para oxiácidos, pode-se esperar que o H_2SO_4 seja o ácido mais forte.

AUTOTESTE **10.8A** Nos seguintes pares, indique qual deve ser o ácido mais forte: (a) H_2S e HCl; (b) HNO_2 e HNO_3; (c)H_2SO_3 e $HClO_3$.

[***Resposta***: (a) HCl; (b) HNO_3; (c) $HClO_3$]

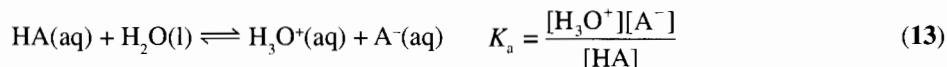
AUTOTESTE **10.8B** Liste os seguintes ácidos carboxílicos em ordem crescente de força: $CHCl_2COOH$, CH_3COOH e $CH_2ClCOOH$.

O pH de soluções de ácidos e bases fracos

O restante deste capítulo é uma variação sobre o tema: o uso das constantes de equilíbrio para calcular a composição de equilíbrio de soluções de ácidos e bases. Começamos com soluções de ácidos, bases e sais, explorando a contribuição da autoprotólise do solvente para o pH, que é significativa em soluções muito diluídas, e veremos como tratar as complicações dos ácidos que doam mais de um próton. Embora as aplicações sejam variadas, as técnicas são muito similares e estão baseadas no que foi descutido no Capítulo 9.

10.10 Soluções de ácidos fracos

Nossa primeira tarefa é calcular o pH de soluções de ácidos fracos, tal como o ácido acético em água. A **concentração inicial** do ácido é a concentração de quando foi preparado, como se nenhum próton fosse doado. Se o ácido é forte, a concentração de H_3O^+ em solução é a mesma que a concentração inicial do ácido forte, porque todas as moléculas do ácido foram deprotonadas. Entretanto, para encontrar a molaridade do H_3O^+ em uma solução de um ácido fraco, temos que levar em conta o equilíbrio entre o ácido HA e sua base conjugada A^-:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{13}$$

Esperamos que o pH fique em algum valor entre 7, um valor que indica nenhuma deprotonação, e o valor que poderíamos calcular se o ácido fosse forte, o que significaria deprotonação completa. A técnica é mostrada na Caixa de ferramentas 10.1.

O mesmo cálculo resumido na caixa de ferramentas também ajuda a examinar nosso modelo de soluções ácidas mais quantitativamente; para isso, vamos predizer a **porcentagem de deprotonação**, a porcentagem de moléculas de HA que estão deprotonadas em solução. Para calcular a porcentagem de deprotonação, usamos a igualdade $[H_3O^+] = [A^-]$, que vem da relação estequiométrica 1 mol de $A^- \simeq$ 1 mol de H_3O^+ para a reação de deprotonação:

$$\text{Porcentagem deprotonada} = \frac{\text{molaridade de } A^-}{\text{molaridade inicial de HA}} \times 100\%$$

$$= \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{\text{inicial}}} \times 100\% \tag{14}$$

Uma pequena porcentagem de moléculas deprotonadas indica que o soluto consiste principalmente de ácido HA. A concentração de íons H_3O^+ e dos íons da base conjugada deve ser muito pequena.

A autoprotólise da água contribui significativamente para o pH quando o ácido é tão diluído ou tão fraco que o cálculo indica uma molaridade de H_3O^+ próxima de 10^{-7} mol·L^{-1}. Nesses casos, devemos usar o procedimento descrito na Seção 10.14. Podemos ignorar a contribuição da autoprotólise da água somente quando a molaridade de H_3O^+ calculada é substancialmente (cerca de 10 vezes) maior que 10^{-7} mol·L^{-1}, correspondente a pH de 6 ou menos.

Para calcular o pH de uma solução de um ácido fraco, construa uma tabela de equilíbrio e determine a molaridade de H_3O^+ usando a constante de acidez.

CAIXA DE FERRAMENTAS 10.1 Como calcular o pH de uma solução de um ácido fraco

Construímos uma tabela de equilíbrio como descrito na Caixa de ferramentas 9.1 e seguimos as etapas descritas.

Passo 1 Construir uma tabela com as colunas denominadas ácido HA, base conjugada A^-, e H_3O^+. Na primeira linha, colocar as molaridades iniciais das espécies.

Para os valores iniciais, assumir que nenhuma molécula do ácido doou prótons.

Passo 2 Escrever as mudanças nas molaridades que são necessárias para que a solução atinja o equilíbrio.

Não conhecemos o número de moléculas de ácido que perdem seus prótons, consideramos então que a molaridade do ácido diminuiu de x mol·L^{-1} como resultado da deprotonação. A reação estequiométrica nos dá outras mudanças em termos de x.

Passo 3 Escrever as molaridades no equilíbrio pela adição da mudança de molaridade (passo 2) aos valores iniciais de cada substância (passo 1).

Embora uma *mudança* de concentração possa ser positiva (acréscimo) ou negativa (decréscimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Passo 4 Usar o valor de K_a para calcular o valor de x.

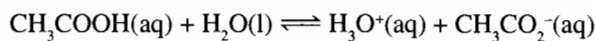
O cálculo de x pode freqüentemente ser simplificado, como mostrado na Caixa de ferramentas 9.1, desprezando-se as mudanças menores que 5% da molaridade inicial do ácido. Entretanto, no final do cálculo, devemos verificar se x é consistente com essa aproximação, calculando a porcentagem do ácido deprotonado. Se essa porcentagem é maior que 5%, então a expressão exata para K_a deve ser resolvida para x. Um cálculo exato freqüentemente envolve a resolução de equações de segundo grau, como explicado na Caixa de ferramentas 9.1.

EXEMPLO 10.5 Estimando o pH e a porcentagem de deprotonação de um ácido fraco

Calcule o pH e a porcentagem de deprotonação do $CH_3COOH(aq)$ 0,10 M sabendo que K_a para o ácido acético é $1,8 \times 10^{-5}$.

ESTRATÉGIA O ácido acético é um ácido fraco; conseqüentemente, esperamos que a molaridade do íon H_3O^+ seja menor que 0,10 mol·L^{-1} e, portanto, que seu pH seja maior que 1,0. Para encontrarmos o valor real, construímos a tabela de equilíbrio com a molaridade do ácido igual a 0,10 mol·L^{-1} e consideramos que a molaridade do ácido diminui de x mol·L^{-1} para alcançar o equilíbrio. Assuma que a presença do ácido domina o pH e, portanto que a autoprotólise da água não precisa ser considerada. Consideramos que x é menor que cerca de 5% da molaridade inicial do ácido e simplificamos a expressão para a constante de equilíbrio ignorando x relativamente à molaridade inicial do ácido. Esta consideração deve ser verificada ao final do cálculo.

SOLUÇÃO O equilíbrio de transferência de prótons a ser considerado é

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

e a tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro, é

	Espécies		
	CH_3COOH	H_3O^+	$CH_3CO_2^-$
Passo 1 Molaridade inicial	0,10	0	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0,10-x$	x	x

Passo 4 Substituição destas molaridades no equilíbrio na expressão da constante de acidez:

$$K_a = 1,8\times10^{-5} = \frac{x\times x}{0,10-x}$$

Se anteciparmos que $x \ll 0,1$ podemos escrever uma aproximação para essa expressão como

$$K_a = 1,8\times10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

Resolvendo em x temos

$$x \approx \sqrt{(0,10)\times(1,8\times10^{-5})} = 1,3\times10^{-3}$$

Da etapa 3, $x = [H_3O^+] = 1,3 \times 10^{-3}$, então

$$pH = -\log(1,3\times10^{-3}) \approx 2,89$$

A porcentagem deprotonada é

$$\text{Porcentagem deprotonada} = \frac{[H_3O^+]}{[CH_3COOH]_{inicial}}\times100\%$$

$$= \frac{1,3\times10^{-3}}{0,10}\times100\% = 1,3\%$$

Vemos que x é menor que 5% de 0,10, como assumimos, e assim a aproximação é válida. Como o pH < 6, a hipótese de que a autoprotólise da água pode ser ignorada também é válida.

AUTOTESTE **10.9A** Calcule o pH do ácido lático 0,20 M. Consulte a Tabela 10.1 para encontrar K_a. Assegure-se de verificar a aproximação para ver se é válida.

[***Resposta***: 1,90 (deve ser usado o cálculo exato)]

AUTOTESTE **10.9B** Calcule o pH do ácido cloroacético 0,22 M. Assegure-se de verificar a aproximação para ver se é válida.

10.11 Soluções de bases fracas

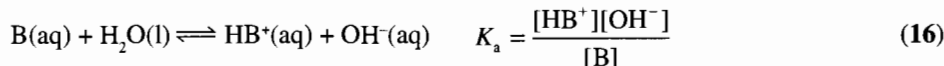
No tratamento de ácidos fracos, estávamos interessados na porcentagem de deprotonação. Da mesma forma, para desenvolver nosso modelo de solução de uma base, precisamos conhecer a **porcentagem de protonação**, a porcentagem de moléculas de base que foram protonadas:

$$\text{Porcentagem protonada} = \frac{\text{molaridade de HB}^+}{\text{molaridade inicial de B}}\times100\%$$

$$= \frac{[BH^+]}{[B]_{inicial}}\times100\% \qquad (15)$$

Aqui $[B]_{inicial}$ é a concentração molar inicial da base, sua molaridade assumindo que nenhuma protonação ocorreu.

Calculamos o pH das soluções de bases fracas da mesma forma que calculamos o pH das soluções de ácidos fracos — usando a técnica da tabela de equilíbrio. O equilíbrio de protonação é

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_a = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \qquad \textbf{(16)}$$

Para calcular o pH da solução, primeiro determinamos a molaridade dos íons OH^- no equilíbrio, expressamos essa molaridade como pOH, e então calculamos o pH a partir da relação pH + pOH = 14,00 a 25°C. Para bases muito diluídas ou muito fracas, a autoprotólise da água deve ser considerada.

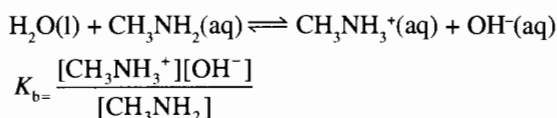
Para calcular o pH de uma solução de uma base fraca, construa a tabela de equilíbrio para calcular o pOH a partir do valor de K_b e converta este pOH em pH pelo uso da relação pH + pOH = 14,00.

EXEMPLO 10.6 Calculando o pH e a porcentagem de protonação de uma base fraca

Calcule o pH e a porcentagem de protonação de uma solução aquosa de metilamina, CH_3NH_2. O K_b para o CH_3NH_2 é $3,6 \times 10^{-4}$.

Estratégia Espere pH > 7, porque as aminas são bases. Assuma que a presença da base domina o pH e assim a autoprotólise da água não precisa ser considerada. Calcule a molaridade dos íons OH^- usando a tabela de equilíbrio como explicado na Caixa de ferramentas 10.1, mas use K_b no lugar de K_a. Calcule $[OH^-]$, converta em pOH, e então converta o pOH em pH pelo uso da relação pH + pOH = 14,00.

Solução O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2O(l) + CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

	Espécies		
	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$	OH^-
Passo 1 Molaridade inicial	0,20	0	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0,20 - x$	x	x

Passo 4 Substituição destas molaridades de equilíbrio na expressão da constante de basicidade ($K_b = 3,6 \times 10^{-4}$) resulta em:

$$3,6 \times 10^{-4} = \frac{x \times x}{0,20 - x}$$

Agora vamos antecipar que x é menor que 5% de 0,20 e aproximar esta expressão para

$$3,6 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

Conseqüentemente,

$$x \approx \sqrt{(0,20) \times (3,6 \times 10^{-4})} = 8,5 \times 10^{-3}$$

De acordo com a etapa 3, $[OH^-] = x = 8,5 \times 10^{-3}$, então

$$pOH = -\log(8,5 \times 10^{-3}) \approx 2,1$$

e então

$$pH \approx 14,00 - 2,1 = 11,9$$

A porcentagem de moléculas de base protonadas é

$$\text{Porcentagem protonada} = \frac{[CH_3NH_3^+]}{[CH_3NH_2]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$
$$= \frac{8,5 \times 10^{-3}}{0,20} \times 100\% = 4,2\%$$

Isto é, 4,2% da metilamina está presente sob a forma protonada, $CH_3NH_3^+$, e a aproximação é válida. Como o pH é maior que 8, a consideração de que o equilíbrio domina o pH é válida.

AUTOTESTE **10.10A** Estime o pH e a porcentagem de base protonada na NH_2OH(aq) 0,15 M (hidroxilamina aquosa).

[***Resposta***: 9,61; 0,027%]

AUTOTESTE **10.10B** Estime o pH e a porcentagem de base protonada na $C_{10}H_{14}N_2$(aq) (nicotina) 0,012 M.

10.12 O pH de soluções de sais

Na Seção J, vimos que um sal é produzido pela neutralização de um ácido por uma base. Entretanto, se medirmos o pH de uma solução de sal, em geral não encontramos o valor "neutro" do pH = 7. Por exemplo, se neutralizamos ácido acético 0,3 M com hidróxido de sódio 0,3 M, a solução resultante de acetato de sódio tem pH = 9,0. Como pode ser isso? Como o produto de uma reação de neutralização que foi completa pode ter um pH diferente do "neutro"?

A teoria de Brønsted-Lowry fornece a resposta. De acordo com essa teoria, um íon pode ser um ácido ou uma base. O íon acetato, por exemplo, é uma base, e o íon amônio é um ácido. Conseqüentemente, não é surpreendente que uma solução de um sal seja ácida ou básica.

TABELA 10.7 O caráter ácido e os valores de K_a para cátions comuns em água*

Caráter	Exemplos	K_a	pK_a
Ácidos			
ácidos conjugados de bases fracas	íon anilina, $C_6H_5NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-5}$	4,64
	íon piridina, $C_5H_5NH^+$	$5,6 \times 10^{-6}$	5,24
	íon amônio, NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25
	íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$	$2,8 \times 10^{-11}$	10,56
Metálicos			
cátions pequenos e altamente carregados	Fe^{3+} (aq)	$3,5 \times 10^{-3}$	2,46
	Cr^{3+} (aq)	$1,3 \times 10^{-4}$	3,89
	Al^{3+} (aq)	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85
	Fe^{2+} (aq)	$1,3 \times 10^{-6}$	5,89
	Cu^{2+} (aq)	$3,2 \times 10^{-8}$	7,49
	Ni^{2+} (aq)	$9,3 \times 10^{-10}$	9,03
Neutros			
cátions dos Grupos 1 e 2; cátions metálicos com carga +1	Li^+, Na^+, K^+ Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ag^+		
Básicos	nenhum		

* Como na Tabela 10.1, os valores experimentais de pK_a têm mais algarismos significativos que os mostrados aqui, e os valores de K_a foram calculados a partir desses dados melhores.

A Tabela 10.7 lista alguns cátions que são ácidos em água. Todos os cátions que são os ácidos conjugados de bases fracas agem como doadores de prótons, então podemos esperar que eles dêem soluções ácidas. O caráter ácido dos íons monoatômicos — e o fato de alguns íons não agirem como ácidos — pode surgir de várias maneiras:

Cátions metálicos altamente carregados e pequenos podem agir como ácidos de Lewis em água, como, por exemplo, Al^{3+} e Fe^{3+} que produzem soluções ácidas, mesmo que os cátions por si só não tenham íons hidrogênio para doar (Fig. 10.17).

FIGURA 10.17 Estas quatro soluções mostram que os cátions hidratados podem ser significativamente ácidos. Os tubos contém, da esquerda para a direita, água pura, $Al_2(SO_4)_3$(aq) 0,1 M, $Ti_2(SO_4)_3$(aq) 0,1 M, e CH_3COOH(aq) 0,1 M. Todos os quatro tubos contêm algumas gotas de indicador universal, que muda do verde, em soluções neutras, para o amarelo até o vermelho com o aumento da acidez. Os números superpostos são o pH de cada solução.

Os prótons vêm das moléculas de água que hidratam íons em solução (Fig. 10.18). As moléculas de água agem como bases de Lewis e compartilham elétrons com o cátion metálico. Esta perda parcial de elétrons enfraquece as ligações O—H e permite que um ou mais íons hidrogênio sejam perdidos. Íons pequenos e altamente carregados exercem uma grande atração sobre os elétrons e assim formam soluções mais ácidas.

Os cátions metálicos dos Grupos 1 e 2, e os de carga +1 dos outros grupos, são ácidos de Lewis tão fracos, que os íons hidratados não agem como ácidos.

Estes cátions metálicos são muito grandes e têm também carga muito baixa para ter um efeito polarizante apreciável sobre as moléculas de água de hidratação que os rodeiam, então as moléculas de água não perdem seus prótons facilmente. Estes cátions são muitas vezes chamados de cátions "neutros", porque eles têm efeito muito pequeno sobre o pH.

Poucos ânions são ácidos.

É difícil para um próton positivamente carregado deixar um ânion carregado negativamente. As exceções são os oxoânions, tais como $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}.

A Tabela 10.8 resume os tipos de íons que agem como bases em solução. Os cátions não podem aceitar prótons facilmente porque as cargas positivas dos cátions repelem as cargas positivas dos prótons que se aproximam; assim, precisamos procurar os ânions que podem aceitar prótons:

Todos os ânions que são bases conjugadas de ácidos fracos agem como receptores de prótons; assim podemos esperar que produzam soluções básicas.

Por exemplo, ácido fórmico, HCOOH, o ácido do veneno das formigas, é um ácido fraco, assim o íon formiato age como uma base em água:

$$H_2O(l) + HCO_2^-(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Os íons acetato e os outros listados na Tabela 10.8 agem como bases em água.

As bases conjugadas dos ácidos fortes são às vezes chamadas de íons neutros.

Os ânions de ácidos fortes — que incluem Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- e ClO_4^- — são bases tão fracas que não têm efeito significativo sobre o pH da solução.

AUTOTESTE 10.11A Use as Tabelas 10.7 e 10.8 para decidir se as soluções dos sais (a) $Ba(NO_2)_2$; (b) $CrCl_3$; (c) NH_4NO_3 são ácidas, neutras ou básicas.

[*Resposta*: (a) Básica; (b) ácida; (c) ácida]

AUTOTESTE 10.11B Use as Tabelas 10.7 e 10.8 para decidir se as soluções dos sais (a) Na_2CO_3; (b) $AlCl_3$; (c) KNO_3 são ácidas, neutras ou básicas.

FIGURA 10.18 Em água, os cátions Al^{3+} existem como íons hidratados que podem agir como ácidos de Brønsted. Embora, por clareza, somente quatro moléculas de água estejam mostradas aqui, os cátions metálicos têm normalmente seis moléculas de H_2O ligadas a eles.

Para calcular o pH de uma solução de sal, podemos usar o mesmo procedimento de tabela de equilíbrio descrito na Caixa de ferramentas 10.1 — um cátion ácido é tratado como um ácido fraco e um ânion básico, como uma base fraca. A Caixa de ferramentas 10.2 resume o procedimento.

Sais que contêm ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções aquosas ácidas, assim como os sais que contêm cátions metálicos pequenos e altamente carregados. Sais que contêm bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções aquosas básicas.

TABELA 10.8 Caráter ácido e básico de ânions comuns em água

Caráter	Exemplos
Ácido	
muito poucos	HSO_4^-, $H_2PO_4^-$
Neutro	
bases conjugadas de ácidos fortes	Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-
Básico	
bases conjugadas de ácidos fracos	F^-, O^{2-}, OH^-, S^{2-}, HS^-, CN^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, NO_2^-, $CH_3CO_2^-$, outros íons carboxilato

CAIXA DE FERRAMENTAS 10.2 Como calcular o pH de uma solução eletrolítica

O procedimento é muito similar ao mostrado na Caixa de ferramentas 10.1. A única diferença é que o ácido ou a base agora é um íon adicionado como um sal. Embora possamos calcular os valores do pH e do pK com o número de algarismos significativos apropriado para os dados, as respostas são muitas vezes consideravelmente menos precisas do que isso. Por exemplo, podemos calcular o pH de uma solução como 8,82; mas, na prática, a resposta é menos confiável e não pode ser dada mais que com uma somente casa decimal (pH = 8,8). Uma razão para esta baixa confiabilidade é que estamos ignorando as interações entre os íons em solução quando usamos as concentrações no lugar das atividades.

Um sal com um cátion ácido Primeiro escrevemos a equação química para a transferência de prótons para a água e a expressão para K_a. Então construímos uma tabela de equilíbrio:

Passo 1 A molaridade inicial do cátion ácido é igual a molaridade do cátion que o sal produziria se fosse completamente ionizado. As molaridades iniciais de sua base conjugada e do H_3O^+ são colocadas iguais a 0.

Passo 2 Escreva a mudança da molaridade do cátion ácido como $-x$ mol·L^{-1} e use a estequiometria da reação para escrever as mudanças correspondentes para a base conjugada e H_3O^+. Ignore o H_3O^+ da autoprotólise da água; esta aproximação é válida se $[H_3O^+]$ é substancialmente maior (cerca de 10 vezes) que 1×10^{-7}.

Passo 3 Escreva as molaridades das espécies no equilíbrio em termos de x.

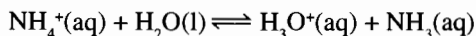
Passo 4 Expresse a constante de acidez para o cátion ácido em termos de x e resolva a equação para x. Se K_a não está disponível, obtenha seu valor a partir de K_b da base conjugada, usando $K_a = K_w/K_b$ (Eq. 12a). Como a molaridade do H_3O^+ é x mol·L^{-1}, o pH da solução é $-\log x$.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 10.7.

Um sal com um ânion básico Neste caso, esperamos pH > 7. Seguimos o mesmo procedimento usado para um cátion ácido, exceto que agora a transferência de prótons para o ânion resulta na formação dos íons OH^-. Portanto, usamos K_b, e a tabela de equilíbrio leva ao valor de pOH. Ao fim do cálculo, convertemos o pOH em pH usando pH + pOH = 14,00. Este procedimento está ilustrado no Exemplo 10.8.

EXEMPLO 10.7 Calculando o pH de uma solução de um sal com um cátion ácido

Aqui seguimos o procedimento da Caixa de ferramentas 10.2 e vemos como estimar o pH de NH_4Cl(aq) 0,15 M. Como os cátions NH_4^+ são ácidos e os ânions Cl^- são neutros, esperamos pH < 7. O equilíbrio a ser considerado é

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Construímos a seguinte tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro:

	Espécies		
	NH_4^+	H_3O^+	NH_3
Passo 1 Molaridade inicial	0,15	0	0
Passo 2 Mudança na molaridade inicial	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0,15 - x$	x	x

Passo 4 A constante de acidez K_a para o NH_4^+ é obtida a partir do valor de K_b para o NH_3:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

A substituição deste valor e da informação da passo 3 na expressão de K_a, fornece

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0{,}15 - x}$$

Agora, supomos que x é menor que 5% de 0,15 e simplificamos esta expressão para

$$\frac{x^2}{0{,}15} \approx 5{,}6 \times 10^{-10}$$

A solução para essa equação é

$$x \approx \sqrt{0{,}15 \times (5{,}6 \times 10^{-10})} = 9{,}2 \times 10^{-6}$$

A aproximação de que x é menor que 5% de 0,15 é válida. Além disso, a molaridade de H_3O^+ ($9{,}2 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}), é muito maior que a gerada pela autoprotólise da água ($1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}), e desta forma desprezar sua contribuição é também válido. O pH da solução é

$$\text{pH} = -\log (9{,}2 \times 10^{-6}) = 5{,}04$$

ou cerca de 5,0.

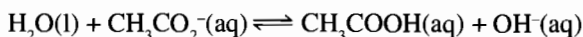
AUTOTESTE **10.12A** Estime o pH do CH_3NH_3Cl(aq) 0,10 M, cloreto de metilamônio aquoso; o cátion é $CH_3NH_3^+$.

[***Resposta***: 5,78]

AUTOTESTE **10.12B** Estime o pH do NH_4NO_3(aq) 0,10 M.

EXEMPLO 10.8 Calculando o pH de um sal com ânion básico

Aqui usamos o procedimento da Caixa de ferramentas 10.2 para estimar o pH do $Ca(CH_3CO_2)_2$ (aq) 0,15 M. O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]}$$

A molaridade inicial do $CH_3CO_2^-$ é $2 \times 0{,}15$ mol·L^{-1} = 0,30 mol·L^{-1}, porque cada fórmula unitária do sal fornece dois íons $CH_3CO_2^-$.

	Espécies		
	$CH_3CO_2^-$	CH_3COOH	OH^-
Passo 1 Molaridade inicial	0,30	0	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0{,}30 - x$	x	x

Passo 4 A Tabela 10.1 fornece o K_a do CH_3COOH como $1{,}8 \times 10^{-5}$; assim o K_b de sua base conjugada, o íon $CH_3CO_2^-$, é

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

A seguir, inserimos esse valor e as informações do passo 3 na expressão de K_b e obtemos

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0{,}30 - x}$$

Como K_b é muito pequeno, podemos antecipar que x é menor que 5% de 0,30; assim simplificamos a expressão para

$$\frac{x^2}{0{,}30} \approx 5{,}6 \times 10^{-10}$$

De modo que

$$x \approx \sqrt{0,30 \times (5,6 \times 10^{-10})} = 1,3 \times 10^{-5}$$

que é muito menos que 5% de 0,30. A molaridade do OH^- ($1,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, do passo 3) produzida no equilíbrio de transferência de prótons é muito maior que a proveniente da autoprotólise da água ($1,0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}), assim desprezar a autoprotólise é válido. Como a molaridade dos íons OH^- é $1,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1},

$$pOH = -\log(1,3 \times 10^{-5}) = 4,98$$

e

$$pH = 14,00 - 4,89 = 9,11$$

ou cerca de 9,1. A solução é básica como esperado.

AUTOTESTE **10.13A** Estime o pH do $KC_6H_5CO_2$(aq) 0,10 M, benzoato de potássio (o ácido conjugado do íon benzoato é o ácido benzóico, C_6H_5COOH, $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$).

[***Resposta***: 8,59]

AUTOTESTE **10.13B** Estime o pH do KF(aq) 0,020 M; consulte a Tabela 10.1 para os dados.

A autoprotólise e o pH

Suponha que nos tivessem perguntado qual o pH do HCl(aq) 1×10^{-8} M. Se usarmos as técnicas do Exemplo 10.2 para calcular o pH a partir da concentração do ácido sozinho, encontraremos pH = 8. Este valor entretanto é absurdo, porque indica basicidade, enquanto que o HCl é um ácido! O erro origina-se do fato de que existem duas fontes de íons hidrônio, mas só consideramos uma. Nas concentrações de ácido muito baixas, o fornecimento de íons hidrônio pela autoprotólise da água é similar ao fornecimento proveniente da concentração muito baixa do HCl, e ambos os fornecimentos devem ser considerados. De fato, em uma solução *muito* diluída de um ácido, a fonte primária de íons hidrônio pode ser a água por si só. As duas próximas seções explicam como considerar a autoprotólise, primeiro para ácidos e bases fortes e após, para fracos. Os cálculos são exemplos de como tratar sistemas que envolvem equilíbrios múltiplos.

10.13 Soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes

Devemos considerar a contribuição da autoprotólise da água para o pH somente quando a concentração de ácido ou base forte for menor que 10^{-6} M. Para calcular o pH nesses casos, precisamos considerar todas as espécies em solução. Como exemplo, vamos considerar uma solução de HCl, um ácido forte. Além da água, as espécies presentes são H_3O^+, OH^- e Cl. Existem três concentrações desconhecidas. Para encontrá-las, precisamos de três equações.

Uma equação considera o **balanço de cargas**, um princípio baseado no fato de que a solução é eletricamente neutra: a concentração dos cátions deve ser igual à concentração dos ânions. Como só existe um tipo de cátion, o H_3O^+, a concentração de íons H_3O^+ deve ser igual à soma das concentrações dos ânions, Cl^- e OH^-. A relação do balanço de cargas $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ nos indica que

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$$

A segunda equação considera o **balanço material**, um princípio baseado no fato de que todos os solutos adicionados devem ser considerados como estando presentes sob a forma de íons. Neste exemplo, o balanço material significa que a concentração de íons Cl^- é igual à concentração de HCl adicionado inicialmente (todas as moléculas de HCl estão deprotonadas). Se

anotarmos o valor numérico dessa concentração inicial como $[HCl]_{inicial}$, a relação do balanço material é $[HCl]_{inicial} = [Cl^-]$. Podemos combinar esta relação com a equação anterior e escrever

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [HCl]_{inicial}$$

A terceira equação relacionando as espécies é a constante de autoprotólise, K_w (Eq. 1). Substituindo a expressão precedente para $[OH^-]$ nesta equação:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = [H_3O^+]\,([H_3O^+] - [HCl]_{inicial})$$

e rearranjando esta expressão em uma equação de segundo grau:

$$[H_3O^+]^2 - [HCl]_{inicial}\,[H_3O^+] - K_w = 0 \qquad \textbf{(17)}$$

Como mostramos no Exemplo 10.9, podemos usar a fórmula quadrática para resolver essa equação e obter a concentração de íons hidrônio.

Vamos agora considerar uma solução muito diluída de uma base forte, tal como NaOH. Além da água, as espécies presentes na solução são Na^+, OH^- e H_3O^+. Podemos escrever três equações similares, relacionado suas concentrações usando o balanço de cargas, o balanço material e a constante de autoprotólise. Como os cátions presentes são os íons hidrônio e os íons sódio, a relação de balanço de carga é

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

A concentração de íons sódio é a mesma que a concentração inicial do NaOH, $[NaOH]_{inicial}$, assim a relação de balanço material é $[Na^+] = [NaOH]_{inicial}$. Segue que

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [NaOH]_{inicial}$$

A constante de autoprotólise agora fica

$$K_w = [H_3O^+]\,([H_3O^+] - [NaOH]_{inicial}) \qquad \textbf{(18)}$$

Essa expressão nos dá uma equação de segundo grau que pode ser resolvida da mesma forma que fizemos para um ácido forte.

Em soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes, o pH é afetado significativamente pela autoprotólise da água. O pH é determinado pela resolução de três equações simultâneas: a expressão para K_w, a equação do balanço de cargas e a equação do balanço material.

EXEMPLO 10.9 Encontrando o pH de uma solução muito diluída de um ácido forte

Qual é o pH do HCl(aq) $8{,}0 \times 10^{-8}$ M?

ESTRATÉGIA Para uma solução ácida muito diluída pode-se esperar que um pH ligeiramente abaixo de 7. Como a concentração do ácido é muito baixa, precisamos usar a Eq. 17 para calcular o valor. Encontre a concentração dos íons hidrônio usando a fórmula das equações de segundo grau. Calcule o pH a partir de $pH = -\log [H_3O^+]$.

SOLUÇÃO Se fizermos $[HCl]_{inicial} = 8{,}0 \times 10^{-8}$ e $x = [H_3O^+]$, então a Eq. 17 torna-se

$$x^2 - (8{,}0 \times 10^{-8})\,x - (1{,}0 \times 10^{-14}) = 0$$

Conseqüentemente, da fórmula para equações de segundo grau

$$x = \frac{(8{,}0 \times 10^{-8}) \pm \sqrt{(-8{,}0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1{,}0 \times 10^{-14})}}{2}$$

$$= 1{,}5 \times 10^{-7} \text{ ou } -6{,}8 \times 10^{-8}$$

A raiz negativa deve ser rejeitada, assim ficamos com $[H_3O^+] = 1{,}5 \times 10^{-7}$, o que implica que o pH = 6,82. Este valor é um pouco menor que 7, como antecipamos.

AUTOTESTE **10.14A** Qual é o pH do HNO_3(aq) $1{,}0 \times 10^{-7}$ M?

[***Resposta***: 6,79]

AUTOTESTE **10.14B** Qual é o pH do NaOH(aq) $2{,}0 \times 10^{-7}$ M?

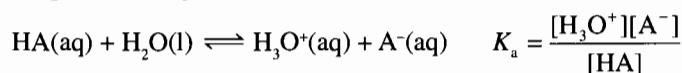
10.14 Soluções muito diluídas de ácidos fracos

Alguns ácidos, tais como o hipoiodoso, HIO, são tão fracos e sofrem uma deprotonação tão pequena que a autoprotólise da água quase sempre contribui significativamente para o pH. Outra indicação de que a autoprotólise deve ser considerada ocorre quando usamos o procedimento da Caixa de ferramentas 10.1 e encontramos que o pH de um ácido fraco é maior que 6 ou o pH de uma base fraca é menor que 8. Devemos então realizar um cálculo que considere a autoprotólise da água.

Como fazemos isso?

Além da água, existem quatro espécies na solução de um ácido fraco HA, ou seja, HA, A^-, H_3O^+ e OH^-; assim precisamos de quatro equações para encontrar suas concentrações. Duas relações que podem ser usadas são a do equilíbrio de autoprotólise do solvente e a do equilíbrio de transferência de prótons do ácido HA:

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

O balanço de cargas fornece outra equação:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Lembre-se de que essa equação estabelece que a concentração total de cátions deve ser igual à concentração total de ânions, porque somente assim a solução é eletricamente neutra. O balanço material fornece a quarta equação: a concentração total de grupos A (por exemplo, átomos de F se o ácido adicionado é HF) deve ser igual à concentração inicial do ácido:

$$[HA]_{inicial} = [HA] + [A^-]$$

Essa relação vem do fato de que, no equilíbrio, todo o ácido fraco originalmente presente deve estar na forma de ácido, HA, ou como íon deprotonado, A^-.

Nosso objetivo é usar estas quatro equações para encontrar a expressão para a concentração de íons hidrônio em termos da concentração inicial do ácido. Primeiro usamos o balanço de cargas para expressar a concentração de íons A^- em termos de $[H_3O^+]$:

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Então expressamos a $[OH^-]$ que aparece na expressão em termos da concentração de íons hidrônio usando a equação da autoprotólise:

$$[A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Nesse ponto, substituímos esta expressão na equação do balanço material e obtemos

$$[HA] = [HA]_{inicial} - [A^-] = [HA]_{inicial} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$$
$$= [HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Agora substituímos esta expressão para [HA] e $[A^-]$ em K_a para obter:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left([H_3O^+] - \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}} \qquad \textbf{(19)}$$

Não se assuste com a complexidade dessa expressão. Seria uma grande surpresa se você fosse obrigado a memorizá-la. Certamente não conseguiríamos escrevê-la de memória.

A Eq. 19 é certamente intimidante, mas a sua aparência complicada pode ser simplificada. Um talento a ser desenvolvido como cientista é a habilidade de *interpretar* uma equação. Uma das técnicas usadas para interpretar uma equação é olhar as condições experimentais que a simplificam. Vamos pôr essa idéia em prática.

Na maioria das soluções de ácidos fracos, a concentração de íons hidrônio é tão grande que $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (isto é, pH < 6). Sob essas condições, $K_w / [H_3O^+] < 10^{-8}$ e este termo pode ser ignorado em ambos, numerador e denominador da Eq. 19. A expressão para K_a fica simplificada ficando aquela familiar que usamos quando a autoprotólise da água tinha um efeito insignificante sobre o pH (Seção 10.10):

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+]} \quad \textbf{(20)}$$

Esta equação pode ser resolvida pelo uso da fórmula de equações de segundo grau (Caixa de ferramentas 9.1). Desde que a extensão da deprotonação seja pequena, no sentido de que $[H_3O^+] \ll [HA]_{inicial}$, podemos simplificar esta relação ainda mais e o denominador será somente $[HA]_{inicial}$; esta mudança leva à expressão usada no Exemplo 10.5:

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{inicial}} \quad \textbf{(21)}$$

É sempre conveniente verificar se uma expressão complicada pode ser reduzida a uma expressão mais simples e conhecida.

No pior dos casos, quando um ácido é tão diluído ou tão fraco que não é verdade que $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (isto é, quando o pH fica entre 6 e 7), temos que usar a expressão completa, a Eq. 19. Para saber o que isso envolve, fazemos $x = [H_3O^+]$ e rearrajamos a Eq. 19 em

$$x^3 + K_a x^2 - (K_w + K_a [HA]_{inicial})\, x - K_a K_w = 0 \quad \textbf{(22)}$$

Essa é uma equação cúbica em x. Para resolvê-la, o melhor é usar uma calculadora gráfica ou um *software* matemático, tal como o do CD que acompanha este livro.

Em soluções aquosas de ácidos muito fracos, a autoprotólise da água deve ser levada em conta se a concentração de íon hidrônio for menor que 10^{-6} mol·L^{-1}. As expressões para K_a e K_w são combinadas com as equações para balanço de cargas e balanço material para o cálculo do pH.

EXEMPLO 10.10 Estimando o pH de uma solução aquosa diluída de um ácido fraco

Use a informação da Tabela 10.1 para estimar o pH de uma solução aquosa de fenol $1{,}0 \times 10^{-3}$ M.

Estratégia Primeiro, verifique se as aproximações podem ser feitas para que a equação simples possa ser usada. Se não puder, use a expressão completa, Eq. 19. Verifique duas suposições: que $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (que permite que a Eq. 20 possa ser usada) e que $[H_3O^+] \ll [HA]_{inicial}$, que pode simplificar os cálculos utilizando a Eq. 21. Se as suposições não forem justificadas, resolva a Eq. 19 com uma calculadora gráfica ou o *software* apropriado.

Solução Na Tabela 10.1 encontramos que K_a para o fenol vale $1{,}3 \times 10^{-10}$. Primeiro fazemos as duas suposições que descrevemos na estratégia, de forma que possamos usar a expressão simples da Eq. 21 na forma

$$[H_3O^+]^2 = [HA]_{inicial}\, K_a = (1{,}0 \times 10^{-3})\,(1{,}3 \times 10^{-10}) = 1{,}3 \times 10^{-13}$$

Extraindo a raiz quadrada de ambos os lados obtemos

$$[H_3O^+] = 3{,}6 \times 10^{-7}$$

Como $[H_3O^+]$ é muito pequena, a primeira aproximação, que $[H_3O^+] > 10^{-6}$, não é justificada. Entretanto, a segunda aproximação, que $[H_3O^+] \ll [HA]_{inicial}$, é justificada. Em adição também temos $K_w/[H_3O^+] \ll [HA]$. Neste caso, a Eq. 19 pode ser simplificada para

$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{inicial}}\left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$$

Se $x = [H_3O^+]$, esta expressão pode ser rearranjada na seguinte equação de segundo grau:

$$x^2 - (K_w + K_a [HA]_{inicial}) = 0$$

que é simplificada para

$$x = \sqrt{K_w + K_a[HA]_{inicial}}$$

Agora substituindo os valores para K_a, K_w, e $[HA]_{inicial}$ na equação:

$$[H_3O^+] = \sqrt{(1,0 \times 10^{-14}) + (1,3 \times 10^{-10})(1,0 \times 10^{-3})}$$
$$= 3,7 \times 10^{-7}$$

Logo, pH = 6,43. É importante desenvolver uma idéia de qual é a relação razoável entre as concentrações relativas de todas as espécies para nos ajudar a decidir se uma aproximação pode ser válida.

AUTOTESTE **10.15A** Usando a informação da Tabela 10.1, estime o pH do HCN(aq) $2,0 \times 10^{-4}$ M.

[***Resposta***: 6,48]

AUTOTESTE **10.15B** Usando a informação da Tabela 10.1, estime o pH do HIO(aq) $1,0 \times 10^{-2}$ M.

Ácidos e bases polipróticos

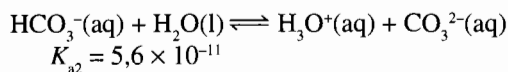
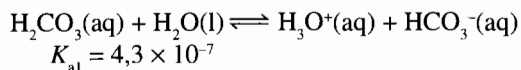
Muitos dos ácidos encontrados na indústria, na natureza, no meio ambiente e no laboratório são **ácidos polipróticos**, ácidos de Brønsted que podem doar mais de um próton. Eles incluem o ácido sulfúrico, H_2SO_4, e o ácido carbônico, H_2CO_3, cada um dos quais pode doar dois prótons, e o ácido fosfórico, H_3PO_4, que pode doar três prótons. Ácidos polipróticos são de grande importância em sistemas biológicos, porque muitas enzimas podem ser consideradas como ácidos polipróticos que desempenham suas funções vitais doando um próton após o outro. Uma **base poliprótica** é uma espécie que pode aceitar mais de um próton. Exemplos incluem o ânion CO_3^{2-} e o ânion sulfito, SO_3^{2-}, ambos podendo aceitar dois prótons, e o ânion PO_4^{3-}, que pode aceitar três prótons. A transferência de prótons entre os íons carbonato e hidrogenocarbonato (bicarbonato) controla o pH de nosso sangue, que deve ser mantido em limites estreitos (veja o Quadro 11.1).

Ácidos polipróticos podem ser tratados exatamente como ácidos monopróticos. A principal diferença é que temos que considerar as sucessivas etapas de deprotonação. Por exemplo, o ácido carbônico pode perder um próton para formar o HCO_3^-, e então o íon pode doar o próton remanescente para formar o CO_3^{2-}. Precisamos ver como podemos considerar as sucessivas deprotonações.

10.15 O pH de uma solução de ácido poliprótico

O ácido carbônico é um componente importante do meio ambiente porque é formado quando o dióxido de carbono dissolve-se em águas de lagos ou do mar. De fato, os oceanos fornecem um dos delicados mecanismos que ajudam a manter constante a concentração de dióxido de carbono na atmosfera. O ácido carbônico toma parte em dois equilíbrios de transferência de prótons:

$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$
$K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$

$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$
$K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$

A base conjugada do H_2CO_3 no primeiro equilíbrio, HCO_3^-, age como um ácido no segundo equilíbrio. Este íon produz por sua vez sua própria base conjugada, o CO_3^{2-}.

Os prótons são doados sucessivamente pelos ácidos polipróticos, com a constante de acidez decrescendo significativamente, normalmente por um fator de aproximadamente 1.000, em cada perda de próton (veja a Tabela 10.9):

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \gg \ldots$$

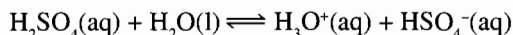
O decréscimo é razoável: é mais difícil para um íon de carga negativa (tal como o HCO_3^-) perder um próton, de carga positiva, que a molécula neutra original. O ácido sulfúrico, por exemplo, é um ácido forte, e o H_2SO_4 perde o seu primeiro próton para dar a sua base conjugada, o íon hidrogeno sulfato, HSO_4^-; esse íon, entretanto, é um ácido fraco.

EXEMPLO 10.11 Calculando o pH de uma solução de ácido sulfúrico

Calcule o pH do $H_2SO_4(aq)$ 0,010 M a 25°C. Use a informação da Tabela 10.9.

ESTRATÉGIA O pH depende da molaridade total do H_3O^+, assim temos que considerar ambas as etapas de deprotonação. O ácido sulfúrico é o único ácido poliprótico comum para o qual a primeira deprotonação é completa. A segunda deprotonação aumenta ligeiramente a molaridade de H_3O^+, assim o pH será ligeiramente menor que o devido à primeira deprotonação sozinha. Para encontrar o pH, construímos a tabela de equilíbrio da forma usual. Para as molaridades iniciais de H_3O^+ e HSO_4^- supomos que todas as moléculas de H_2SO_4 perderam completamente seu primeiro próton. Como K_{a2} é relativamente grande (0,012), não há aproximação possível: é necessário resolver a equação de segundo grau.

SOLUÇÃO A primeira deprotonação é completa:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Isso resulta na molaridade de H_3O^+ ser igual à molaridade original do ácido, antes da deprotonação, 0,010 mol·L^{-1}. Este valor corresponde a pH = 2,0. O segundo equilíbrio de transferência de prótons é

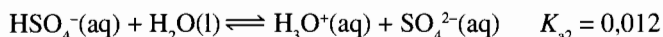
$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 0,012$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

TABELA 10.9 Constantes de acidez dos ácidos polipróticos

Ácido	K_{a1}	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}	K_{a3}	pK_{a3}
acido sulfúrico, H_2SO_4	forte		$1,2 \times 10^{-2}$	1,92		
ácido oxálico, $(COOH)_2$	$5,9 \times 10^{-2}$	1,23	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19		
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	$1,2 \times 10^{-7}$	6,91		
ácido fosforoso, H_3PO_3	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$2,6 \times 10^{-7}$	6,59		
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21	$2,1 \times 10^{-13}$	12,68
ácido tartárico, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	$6,0 \times 10^{-4}$	3,22	$1,5 \times 10^{-5}$	4,82		
ácido carbônico, H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25		
ácido sufídrico, H_2S	$1,3 \times 10^{-7}$	6,89	$7,1 \times 10^{-15}$	14,15		

	Espécies		
	HSO_4^-	H_3O^+	SO_4^{2-}
Passo 1 Molaridade inicial	0,010	0,010	0
Passo 2 Mudança na molaridade inicial	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0,010-x$	$0,010+x$	x

Passo 4 Agora substitua as molaridades da etapa 3 na expressão para a segunda constante de acidez e use $K_{a2} = 0,012$; que dá

$$0,012 = \frac{(0,010+x)\times x}{0,010-x}$$

Para encontrar x, rearranje esta expressão em uma equação de segundo grau:

$$x^2 + 0,022\,x - (1,2\times 10^{-4}) = 0$$

A fórmula para a resolução de equações de segundo grau fornece $x = 4,5 \times 10^{-3}$. A molaridade total de H_3O^+ é então

$$[H_3O^+] = 0,010 + x = 0,010 + (4,5\times 10^{-3}) = 1,4\times 10^{-2}$$

Assim,

$$pH = -\log(1,4\times 10^{-2}) = 1,9$$

O pH da solução é menor que 2,0 como esperado.

AUTOTESTE **10.16A** Estime o pH do H_2SO_4(aq) 0,050 M a 25°C.

[***Resposta***: 1,2]

AUTOTESTE **10.16B** Estime o pH do H_2SO_4(aq) 0,10 M a 25°C.

Quando mudamos para ácidos polipróticos diferentes do sulfúrico, encontramos que as constantes das etapas sucessivas de deprotonação são acentuadamente diferentes. Como resultado disso, podemos tratar um ácido poliprótico ou o sal de qualquer ânion derivado dele como a *única espécie significativa* em solução. Esta aproximação leva a uma grande simplificação: para calcular o pH de ácidos polipróticos, só usamos K_{a1} e consideramos somente a primeira deprotonação; isto é, tratamos os ácidos como ácidos fracos monopróticos. As deprotonações subseqüentes ocorrem, mas não afetam o pH significativamente e podem ser ignoradas.

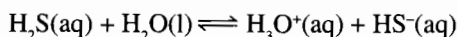
Estime o pH de um ácido poliprótico para o qual todas as deprotonações são fracas usando somente o primeiro equilíbrio de deprotonação e assuma que as deprotonações posteriores são insignificantes. Uma exceção é o ácido sulfúrico, o único ácido poliprótico comum que é um ácido forte em sua primeira deprotonação.

EXEMPLO 10.12 Calculando o pH de uma solução de um ácido poliprótico

Usando a informação da Tabela 10.9, calcular o pH do H_2S(aq) 0,020 M.

ESTRATÉGIA A espécie soluto principal na solução de um ácido poliprótico é o ácido mesmo, nesse caso, o H_2S. Podemos encontrar o pH da solução considerando que o ácido perde somente um próton e tratá-lo como um ácido fraco monoprótico. Construa a tabela de equilíbrio como descrito na Caixa de ferramentas 9.1 e determine a molaridade do H_3O^+ usando a primeira constante de acidez, K_{a1}.

SOLUÇÃO O principal equilíbrio de transferência de próton é

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$$

e a tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro, é

	Espécies		
	H_2S	H_3O^+	HS^-
Passo 1 Molaridade inicial	0,020	0	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0,020-x$	x	x

Passo 4 Substitua as molaridades do equilíbrio na expressão da constante de acidez:

$$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,020 - x}$$

Por causa do valor pequeno da constante de acidez, podemos antecipar que $x \ll 0,020$ e então aproximar a expressão para

$$1,3 \times 10^{-7} \approx \frac{x^2}{0,020}$$

Resolvendo temos que x

$$x \approx \sqrt{(0,020) \times (1,3 \times 10^{-7})} = 5,1 \times 10^{-5}$$

Portanto o pH da solução é 4,3.

AUTOTESTE **10.17A** Usando a informação da Tabela 10.9, calcule o pH de uma solução aquosa de ácido oxálico 0,010 M.

[***Resposta***: 2,06]

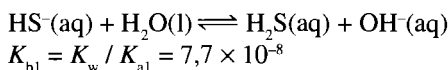
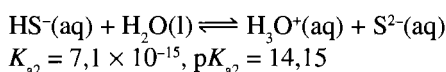
AUTOTESTE **10.17B** Usando a informação da Tabela 10.9, calcule o pH do $H_3PO_4(aq)$ 0,50 M.

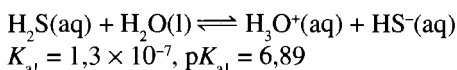
10.16 Soluções de sais de ácidos polipróticos

A base conjugada de um ácido poliprótico é anfiprótica: pode agir como um ácido ou como uma base, porque pode doar seu átomo de hidrogênio ácido ou aceitar um átomo de hidrogênio e reverter-se ao ácido original.

Por exemplo, um íon hidrogenossulfeto na água age como um ácido e como uma base:

$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$
$K_{a2} = 7,1 \times 10^{-15}$, $pK_{a2} = 14,15$

$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$
$K_{b1} = K_w / K_{a1} = 7,7 \times 10^{-8}$

Na segunda linha, K_{b1} é obtido pela relação $K_aK_b = K_w$ e a constante de acidez para o H_2S, o ácido conjugado do HS^-:

$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$
$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-7}$, $pK_{a1} = 6,89$

A questão que permanece é se a solução é ácida devido ao caráter ácido do HS^- ou se é básica devido ao seu caráter básico. Podemos suspeitar que se o pK_{a2} é alto (sendo então o HS^- um ácido muito fraco), a solução deverá ter um pH alto porque o caráter básico irá dominar. Mais ainda, o caráter básico será grande se o pK_{a1} for grande (sendo então o HS^- uma base fraca relativamente "forte"). Este raciocínio sugere que o pH será alto se ambos, pK_{a1} e pK_{a2} forem grandes. Realmente, se fizermos considerações razoáveis e fizermos um pouco de álgebra complicada, chegaremos a que o pH da solução é

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad \textbf{(23)}$$

◀◀ As exceções são HSO_4^-, que é uma base extremamente fraca, e HPO_3^{2-}, que não age como um ácido porque seu próton não é ácido (Seção 10.9).

◀◀ Os detalhes são dados no Web site e no CD (veja o Prefácio).

independente da concentração do sal. Esta expressão confirma que o pH é alto se pK_{a1} e pK_{a2} forem grandes.-

O pH da solução aquosa de um sal anfiprótico é igual à média dos pK_as do sal e seu ácido conjugado.

EXEMPLO 10.13 Estimando o pH de uma solução de sal anfiprótico

Estime o pH de (a) NaH_2PO_4(aq) 0,20 M, (b) Na_2HPO_4(aq) 0,20 M.

ESTRATÉGIA Usamos a Eq. 23 para determinar o pH de um sal anfiprótico. Esta equação é usada para sais de bases conjugadas dipróticas (H_2A^-) de um ácido triprótico (H_3A) e da base conjugada monoprótica (HA^-) de um ácido diprótico (H_2A). Entretanto, quando o soluto é um sal de um ânion que já perdeu dois prótons, como no HPO_4^{2-}, devemos ajustar a expressão para usar os pK_as vizinhos:

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$$

SOLUÇÃO (a) Para o H_3PO_4, $K_{a1} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$, então para a solução de $H_2PO_4^-$,

$$pH = \tfrac{1}{2}(2{,}12 + 7{,}21) = 4{,}66$$

(b) Para o H_3PO_4, $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13}$, então

$$pH = \tfrac{1}{2}(7{,}21 + 12{,}68) = 9{,}94$$

AUTOTESTE **10.18A** Estime o pH do NaHS(aq) 0,10 M.

[***Resposta***: 10,52]

AUTOTESTE **10.18B** Estime o pH do KH_2PO_4(aq) 0,50 M.

Suponha que precisemos calcular o pH de uma solução aquosa de um ânion remanescente depois que todos os prótons foram retirados de um ácido poliprótico. Um exemplo é uma solução de sulfeto de sódio, na qual o íon sulfeto, S^{2-}, está presente; um outro exemplo é uma solução de fosfato de potássio, que contém íons PO_4^{3-}. Em soluções desse tipo, os ânions agem como bases: eles aceitam prótons da água. Entretanto, como é uma base muito fraca, somente muito pouco ácido conjugado é produzido. Para esse tipo de solução, podemos usar a técnica de cálculo de pH de um ânion básico descrita na Caixa de ferramentas 10.2. O K_a usado no cálculo é o da deprotonação que produz o íon estudado. Para o S^{2-}, devemos usar o K_{a2} do H_2S; e para o PO_4^{3-}, usamos o K_{a3} do H_3PO_4.

O pH de uma solução de um sal da base conjugada final de um ácido poliprótico é encontrada a partir da reação do ânion com a água.

10.17 As concentrações de solutos

Químicos ambientais considerando a poluição causada por fertilizantes usados na agricultura, ou um mineralogista interessado nas rochas sedimentares, como as formações rochosas dos lençóis freáticos, podem estar interessados nas concentrações de cada um dos íons presentes na solução. Por exemplo, eles podem precisar conhecer a concentração do íon sulfeto em uma solução de ácido sulfuroso ou as concentrações de íons fosfato e hidrogenofosfato em uma solução de ácido fosfórico. Os cálculos do Exemplo 10.12 nos fornecem o pH — a molaridade de íons hidrogênio — mas não nos dão as concentrações de todos os solutos na solução, que podem incluir H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. Para calculá-las, precisamos considerar todos os equilíbrios de transferência de prótons.

A perspectiva de fazer isso pode parecer amedrontadora. Entretanto, uma outra abordagem científica a aprender — não só para química, mas para todas as disciplinas científicas — é encontrar caminhos para simplificar os cálculos. Isto é, procuramos uma simplificação do

modelo. Como é comum na construção de um modelo científico, começamos pelo uso de nosso conhecimento para visualizar a solução em nível molecular. Esse processo nos ajuda a julgar as concentrações relativas de cada espécie e aponta para termos que podem ser desprezados. Nesse caso, usamos a regra geral de que *as concentrações das espécies presentes em grande quantidade não são significativamente afetadas pelas concentrações das espécies presentes em pequena quantidade*, especialmente se as diferenças são grandes. Na prática, essa regra significa que devemos proceder como é mostrado a seguir:

1 Estime as molaridades das espécies mais abundantes.

2 Substitua esses valores nas expressões de equilíbrio para as espécies menos abundantes.

3 Resolva as expressões resultantes para as molaridades das espécies menos abundantes.

As concentrações de todas as espécies em uma solução de um ácido poliprótico podem ser calculadas considerando que as espécies presentes em pequenas quantidades não afetam as concentrações das espécies presentes em grandes quantidades.

EXEMPLO 10.14 Calculando as concentrações de todas as espécies em uma solução de um ácido poliprótico

Calcule as concentrações de todos os solutos no H_3PO_4(aq) 0,010 M.

Estratégia Em uma solução aquosa de um ácido poliprótico, assumimos que o ácido é o soluto presente em maior quantidade. Consideramos também que somente a primeira deprotonação contribui significativamente para $[H_3O^+]$ e que a autoprotólise da água não contribui significativamente para $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$. Encontre as constantes de acidez na Tabela 10.9.

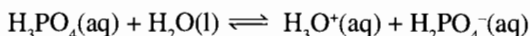
Parte 1 A partir do equilíbrio de deprotonação do H_3A (para ácidos tripróticos) ou H_2A (para ácidos dipróticos), determine as concentrações da base conjugada H_2A^- ou HA^-, respectivamente, e H_3O^+, como ilustrado no Exemplo 10.12.

Parte 2 Para ácidos tripróticos: encontre a concentração de HA^{2-} a partir do equilíbrio de deprotonação de H_2A^- pela substituição das concentrações de H_3O^+, e H_2A^- da parte 1 na expressão de K_{a2}. Para um ácido diprótico, encontre a concentração de A^{2-} a partir do equilíbrio de deprotonação de HA^- pela substituição das concentrações de H_3O^+, e HA^- da parte 1 na expressão para K_{a2}.

Parte 3 Para ácidos tripróticos: encontre a concentração de A^{3-} a partir do equilíbrio de deprotonação de HA^{2-} pela substituição das concentrações de H_3O^+, e HA^{2-} da parte 2 na expressão de K_{a3}. A concentração de H_3O^+ é a mesma nos três cálculos porque somente a primeira deprotonação traz uma contribuição significativa para este valor.

Parte 4 Encontre a concentração de OH^- pela divisão de K_w pela concentração de H_3O^+.

Solução ***Parte 1*** O equilíbrio importante de transferência de prótons é

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

e a primeira constante de acidez, da Tabela 10.9, é $7{,}6 \times 10^{-3}$. A tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro, é

	Espécies		
	H_3PO_4	H_3O^+	$H_2PO_4^-$
Passo 1 Molaridade inicial	0,010	0	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0{,}010 - x$	x	x

Passo 4 Substitua as molaridades do equilíbrio na expressão da constante de acidez:

$$K_{a1} = 7{,}6 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{0{,}010 - x}$$

Se assumimos que a concentração do íon hidrônio (x) é muito menor que 0,010, podemos aproximar a expressão para

$$7{,}6\times10^{-3}\approx\frac{x^2}{0{,}010}$$

e encontramos que x = 0,0087. Entretanto, este valor não é muito menor que 0,010, assim devemos usar a expressão de segundo grau

$$(7{,}6\times10^{-3})\times(0{,}010-x)=x^2$$

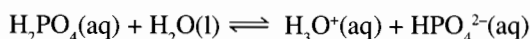
Essa equação é rearranjada para

$$x^2+(7{,}6\times10^{-3})\,x-7{,}6\times10^{-5}=0$$

Pela fórmula para a resolução para equações de segundo grau, $x = 5{,}7\times10^{-3}$ ou $-8{,}0\times10^{-3}$. Rejeitamos a raiz negativa, e assim $[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] = 5{,}7\times10^{-3}$. Da tabela de equilíbrio encontramos

$$[H_3PO_4]\approx0{,}010-0{,}0057=0{,}004$$

Parte 2 Agora examinamos a segunda deprotonação do H_3PO_4 para encontrar a concentração do HPO_4^{2-}. A segunda constante de acidez do H_3PO_4, K_{a2}, é $6{,}2\times10^{-8}$. Como $K_{a2} \ll K_{a1}$, podemos seguramente assumir que a concentração de H_3O^+ calculada na parte 1 não muda na segunda deprotonação. O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2PO_4(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons H_3O^+(aq)+HPO_4^{2-}(aq)$$

Construímos a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro, usando os resultados da parte 1 para as concentrações de H_3O^+ e $H_2PO_4^-$.

	Espécies		
	$H_2PO_4^-$	H_3O^+	HPO_4^{2-}
Passo 1 Molaridade inicial (da parte 1)	$5{,}7\times10^{-3}$	$5{,}7\times10^{-3}$	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$5{,}7\times10^{-3}-x$	$5{,}7\times10^{-3}+x$	x

Passo 4 Substitua as molaridades do equilíbrio na expressão da constante de acidez:

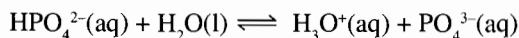
$$K_{a2}=6{,}2\times10^{-8}=\frac{(5{,}7\times10^{-3}+x)(x)}{5{,}7\times10^{-3}-x}$$

Como K_{a2} é muito pequeno, podemos considerar que $x \ll 5{,}7\times10^{-3}$ e escrever

$$6{,}2\times10^{-8}\approx\frac{(5{,}7\times10^{-3})x}{5{,}7\times10^{-3}}=x$$

A consideração de que $x \ll 5{,}7\times10^{-3}$ é justificada; assim podemos concluir que $[H_2PO_4^{2-}] \approx K_{a2} = 6{,}2\times10^{-8}$. A segunda deprotonação processa-se somente em uma extensão muito pequena.

Parte 3 A perda do último próton do HPO_4^{2-} produz o íon fosfato, PO_4^{3-}. Para encontrar sua concentração, examinamos o equilíbrio de transferência de prótons para essa perda:

$$HPO_4^{2-}(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons H_3O^+(aq)+PO_4^{3-}(aq)$$

A constante de equilíbrio é $K_{a3} = 2{,}1\times10^{-13}$, um valor muito pequeno, e assim a concentração do PO_4^{3-} será muito pequena e a concentração de H_3O^+ não será afetada. Consideramos que a concentração de H_3O^+ calculada na parte 1 e usada na parte 2 e a concentração de HPO_4^{2-} calculada na parte 2 não são afetadas pela deprotonação adicional. Então construímos uma tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro:

	Espécies		
	HPO_4^{2-}	H_3O^+	PO_4^{3-}
Passo 1 Molaridade inicial (da parte 2)	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$5{,}7 \times 10^{-3}$	0
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$6{,}2 \times 10^{-8} - x$	$5{,}7 \times 10^{-3} + x$	x

Passo 4 Substitua as molaridades do equilíbrio na expressão da constante de acidez:

$$K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13} = \frac{(5{,}7 \times 10^{-3} + x)(x)}{6{,}2 \times 10^{-8} - x}$$

Como K_{a3} é muito pequeno, podemos assumir que $x \ll 6{,}2 \times 10^{-8}$ e simplificar a equação para

$$2{,}1 \times 10^{-13} \approx \frac{(5{,}7 \times 10^{-3})x}{6{,}2 \times 10^{-8}}$$

A solução desta equação é

$$x \approx \frac{(2{,}1 \times 10^{-13})(6{,}2 \times 10^{-8})}{5{,}7 \times 10^{-3}} = 2{,}3 \times 10^{-18}$$

Então $[PO_4^{3-}] \approx 2{,}3 \times 10^{-18}$. O íon HPO_4^{2-} se deprotona somente em uma extensão muito pequena, e nossa consideração de que a H_3O^+ não é afetada pela terceira deprotonação é correta.

Parte 4 Encontramos a concentração de OH^- a partir de K_w e da concentração de H_3O^+:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{5{,}7 \times 10^{-3}} = 1{,}8 \times 10^{-12}$$

Podemos agora resumir as concentrações de todos os solutos em uma solução de H_3PO_4 0,010 M colocando-as em ordem decrescente de concentração:

Espécies	Concentração ($mol \cdot L^{-1}$)
H_3PO_4	0,004
H_3O^+	$5{,}7 \times 10^{-3}$
$H_2PO_4^-$	$5{,}7 \times 10^{-3}$
HPO_4^{2-}	$6{,}2 \times 10^{-8}$
OH^-	$1{,}8 \times 10^{-12}$
PO_4^{3-}	$2{,}3 \times 10^{-18}$

AUTOTESTE **10.19A** Calcule as concentrações de todos os solutos na solução de $H_2S(aq)$ 0,020 M explorada no Exemplo 10.12.

[***Resposta***: Com as concentrações em $mol \cdot L^{-1}$: H_2S, 0,020; HS^-, $5{,}1 \times 10^{-5}$; S^{2-}, $7{,}1 \times 10^{-15}$; H_3O^+, $5{,}1 \times 10^{-5}$, OH^-, $2{,}0 \times 10^{-10}$]

AUTOTESTE **10.19B** A glicina protonada ($^+NH_3CH_2COOH$) é um ácido diprótico com $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}7 \times 10^{-10}$. Calcule as concentrações de todos os solutos em $NH_3CH_2COOHCl(aq)$ 0,50 M.

10.18 A composição e o pH

Às vezes é importante saber como as concentrações dos íons presentes em uma solução de um ácido poliprótico variam com o seu pH. Esta informação é particularmente importante no estudo das águas naturais, tais como as dos rios e dos lagos (Quadro 10.1). Por exemplo, se estivermos examinando o ácido carbônico na água da chuva, então a pH baixo, poderemos esperar que a espécie totalmente protonada (H_2CO_3) domine; a pH alto, esperamos que a espécie completamente deprotonada (CO_3^{2-}) seja dominante; a pH intermediário, esperamos que a espécie intermediária (HCO_3^-, nesse caso) seja dominante (Fig. 10.19). Podemos verificar estas expectativas quantitativamente.

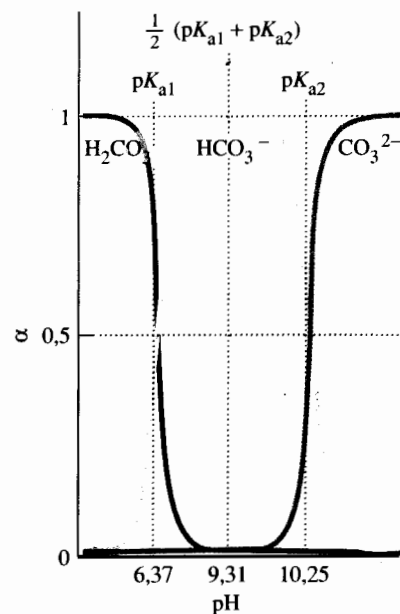
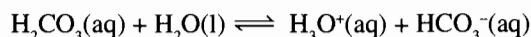
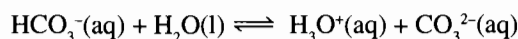



FIGURE 10.19 A composição fracionária das espécies em ácido carbônico em função do pH. Observe que as espécies mais protonadas são dominantes em pH baixo.

Como fazemos isso?
Vamos usar o sistema ácido carbônico como um exemplo. Considere os seguintes equilíbrios de transferência de prótons:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Podemos expressar a composição da solução em termos da fração, $\alpha(X)$, de cada espécie X, onde

$$\alpha(X) = \frac{[X]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad (24)$$

Será útil expressar $\alpha(X)$ em termos da razão de cada espécie com a espécie intermediária HCO_3^-. Assim dividimos o numerador e o denominador por $[HCO_3^-]$ e obtemos

$$\alpha(X) = \frac{[X]/[HCO_3^-]}{\{[H_2CO_3]/[HCO_3^-]\} + 1 + \{[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]\}} \quad (25)$$

QUADRO 10.1 O QUE ISSO TEM A VER COM... O MEIO AMBIENTE?

Chuva ácida e piscina genética
Um exemplo do impacto humano sobre o meio ambiente é o efeito da chuva ácida sobre a *biodiversidade,* a diversidade das coisas vivas. Nas pradarias que se estendem pelas áreas centrais da América do Norte e Ásia, evoluíram plantas nativas capazes de sobreviver em solo seco e pobre em nitrogênio. Pelo estudo das plantas das pradarias, os cientistas esperam criar plantas comestíveis que servirão de fontes de alimentos em tempos de seca. A pesquisa necessita do estudo de muitas plantas diferentes, mas esta reserva de plantas está se tornando cada vez menor e menor. Algumas plantas estão se extinguindo como resultado do efeito do uso do solo para outros cultivos e da chuva ácida, que origina-se em cidades distantes.

As linhas sobre o mapa são isopletas de pH, identificando as regiões onde a chuva tem o mesmo pH. Observe que a chuva torna-se gradualmente cada vez mais ácida do oeste para o leste, especialmente nas áreas industrializadas do nordeste dos Estados Unidos. Esta chuva ácida pode ser resultante da liberação de óxidos de nitrogênio e enxofre na atmosfera.

A grama oriental gama é uma planta da pradaria que produz sementes ricas em proteínas. Ela é objeto de pesquisa em agricultura sustentável porque produz sementes em abundância e é uma planta perene que é resistente à seca.

A chuva ácida é um fenômeno regional. As linhas sobre o mapa são linhas que indicam chuvas com valores de pH constantes. Observe que o pH da chuva decresce na direção do vento (geralmente, leste) das áreas altamente povoadas. O baixo pH das áreas densamente industrializadas e povoadas é causado pela acidez do dióxido de enxofre, SO_2, e dos óxidos de nitrogênio, NO e NO_2.

Todas as três razões de concentração podem ser escritas em termos da concentração do íon hidrônio. Simplesmente rearranjamos as expressões para as constantes de acidez:

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} \qquad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}$$

Assim as três frações são

$$\alpha(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+]^2}{f}$$

$$\alpha(HCO_3^-) = \frac{[H_3O^+]K_{a1}}{f}$$

$$\alpha(CO_3^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{f} \qquad \textbf{(26a)}$$

onde

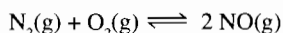
$$f = [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]\,K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \qquad \textbf{(26b)}$$

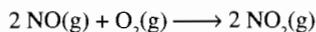
Essas equações nos permitem predizer a composição para qualquer pH.

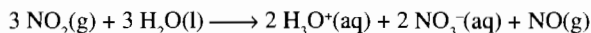
Vamos verificar se as três expressões na Eq. 26 confirmam nossas expectativas. A altos pH, a concentração de íons hidrônio é muito baixa, e portanto os numeradores em $\alpha(H_2CO_3)$ e

---

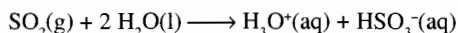
A chuva não afetada pelas atividades humanas contém principalmente ácidos fracos e tem pH de 5,7. O ácido mais importante presente é o ácido carbônico, H_2CO_3, que resulta quando o dióxido de carbono da atmosfera, um óxido ácido, dissolve-se na água. Os principais poluentes na chuva ácida são ácidos fortes que provêm das atividades humanas. O nitrogênio e o oxigênio da atmosfera podem reagir para formar NO, mas a reação endotérmica é espontânea somente a altas temperaturas como nos motores de combustão interna dos automóveis e centrais elétricas:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

O óxido nítrico, NO, não é muito solúvel em água, mas pode ser oxidado no ar para formar dióxido de nitrogênio:

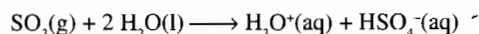
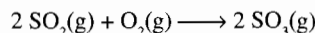
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

O NO_2 reage com a água, formando o ácido nítrico e o óxido nítrico:

$$3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_3O^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + NO(g)$$

O conversor catalítico agora usado nos automóveis pode reduzir o NO para o inofensivo N_2. Eles são obrigatórios nos Estados Unidos para todos os carros e caminhões novos (ver Seção 13.14).

O dióxido de enxofre é produzido como subproduto da queima de combustíveis fósseis. Pode combinar-se diretamente com a água e formar ácido sulfuroso, um ácido fraco:

$$SO_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

Alternativamente, na presença de matéria particulada e aerossóis, o dióxido de enxofre pode reagir com o oxigênio da atmosfera para formar trióxido de enxofre, que na água forma ácido sulfúrico:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

A chuva ácida afeta as plantas pela mudança das condições do solo. Por exemplo, o ácido nítrico deposita nitratos, que fertilizam a terra. Os nitratos possibilitam o crescimento das ervas daninhas, tais como as falsas gramíneas, que substituem espécies valiosas das pradarias. Se estas espécies se extinguirem, seu material genético não estará mais disponível para a pesquisa em agricultura.

A pesquisa sobre a poluição do ar é complexa. Florestas e pradarias cobrem vastas áreas, e a interferência dos poluentes regionais é tão sutil que podem passar anos para que todo stress ambiental seja entendido. Entretanto, uma mensagem está clara: se pudermos controlar a emissão dos óxidos ácidos, poderemos ser capazes de manter nossa qualidade de vida sem perder nossa preciosa herança de plantas nativas.

Leitura complementar: W. Jackson, *Altars of Unhewn Stone: Science and the Earth*: San Francisco, North Point Press (1987). J. Raloff, "Pollution helps weeds take over prairies", *Science News* 150, 356 (1996). S.E. Schwartz, "Acid deposition: unraveling a regional phenomenon", *Science*, 243, 753 (1989). W.H. Smith, "Air pollution and forest damage", *Chemical and Engineering News,* 11 de novembro de 1991, p. 30.

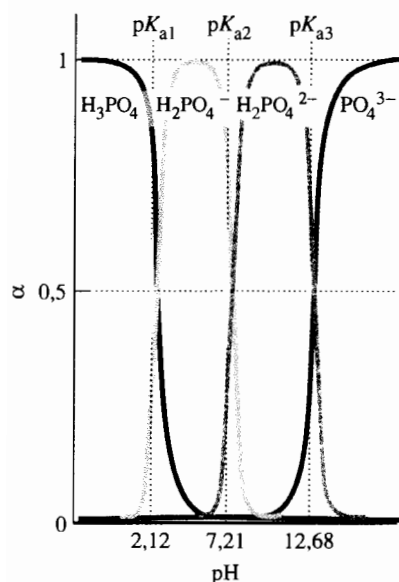



FIGURA 10.20 Composição fracionária das espécies no ácido fosfórico em função do pH. Como na Fig. 10.19, quanto mais completamente protonada a espécie, mais baixo o pH no qual ela é dominante.

$\alpha(HCO_3^-)$ são muito pequenos, assim essas espécies têm baixa abundância como era esperado. A pH baixo, a concentração de íons hidrônio é alta e, portanto o numerador em $\alpha(H_2CO_3)$ é grande e esta espécie domina.

Se substituirmos valores numéricos, poderemos ver como os α variam com o pH. As formas das curvas na Fig. 10.19 mostram que $\alpha(HCO_3^-) \approx 1$ a pH intermediário. O valor máximo de $\alpha(HCO_3^-)$ ocorre quando

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad (27)$$

Observe que a forma totalmente protonada torna-se dominante quando $pH < pK_{a1}$ e a forma totalmente deprotonada torna-se dominante quando $pH > pK_{a2}$. Cálculos similares podem ser realizados para sais de ácidos tripróticos em água. Exatamente como esperávamos, encontramos que as formas sucessivamente mais deprotonadas tornam-se dominantes à medida que o pH é aumentado (Fig. 10.20).

A fração de espécies deprotonadas aumenta quando o pH é aumentado, como mostrado nas Figs. 10.19 e 10.20.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Escrever as fórmulas para ácidos e bases conjugados, Autoteste 10.1.

2 Identificar os ácidos e as bases de Brønsted em uma reação química, Autoteste 10.2.

3 Calcular as molaridades dos íons de uma solução de ácido ou base forte, Exemplo 10.1.

4 Calcular o pH e pOH de uma solução de ácido ou base forte, Exemplo 10.2.

5 Calcular a molaridade do H_3O^+ em uma solução a partir de seu pH, Autoteste 10.5.

6 Mostrar como o K_a e o pK_a de um ácido estão relacionados com o K_b e o pK_b de sua base conjugada, Seção 10.6.

7 Usar os valores de K_a para prever as forças relativas de dois ácidos ou duas bases, Exemplo 10.3.

8 Prever as forças relativas de ácidos a partir de suas estruturas moleculares, Exemplo 10.4.

9 Calcular o pH e a porcentagem de deprotonação ou protonação de um ácido ou base forte, Caixa de ferramentas 10.1 e Exemplos 10.5 e 10.6.

10 Calcular o pH de uma solução de eletrólito, Caixa de ferramentas 10.2 e Exemplos 10.7 e 10.8.

11 Encontrar o pH de uma solução aquosa de um ácido ou base forte que é tão diluída que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH, Exemplo 10.9.

12 Encontrar o pH de uma solução aquosa de um ácido fraco para o qual a autoprotólise da água afeta significativamente o pH, Exemplo 10.10.

13 Calcular o pH de uma solução de ácido sulfúrico, Exemplo 10.11.

14 Calcular o pH de uma solução de ácido poliprótico, Exemplo 10.12.

15 Estimar o pH de uma solução de um sal anfiprótico, Exemplo 10.13.

16 Calcular a concentração de todas as espécies em uma solução de ácido poliprótico, Exemplo 10.14.

EXERCÍCIOS

As propriedades de ácidos e bases

10.1 Escreva as fórmulas para os ácidos conjugados de (a) CH_3NH_2 (metilamina); (b) hidrazina, NH_2NH_2; (c) HCO_3^-. Escreva a fórmula para as bases conjugadas de (d) HCO_3^-; (e) C_6H_5OH (fenol); (f) CH_3COOH.

10.2 Escreva as fórmulas para os ácidos conjugados de (a) H_2O; (b) OH^-; (c) $C_6H_5NH_2$ (anilina). Escreva as fórmulas para as bases conjugadas de (d) H_2S; (e) HPO_4^{2-}; (f) $HClO_4$.

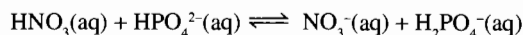
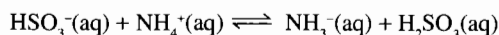
10.3 Escreva o equilíbrio de transferência de prótons para os seguintes ácidos em solução aquosa e identifique para cada um os pares ácido-base conjugados: (a) H_2SO_4; (b) $C_6H_5NH_3^+$ (íon anilina); (c) $H_2PO_4^-$; (d) HCOOH; (e) $NH_2NH_3^+$.

10.4 Escreva o equilíbrio de transferência de prótons para as seguintes bases em solução aquosa e identifique em cada caso os pares ácido-base conjugados: (a) CN^-; (b) NH_2NH_2 (hidrazina); (c) CO_3^{2-}; (d) HPO_4^{2-}; (e) NH_2CONH_2 (uréia).

10.5 Identifique na seguinte reação (a) o ácido e a base de Brønsted e (b) a base e o ácido conjugado formado:

$$HNO_3(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_3^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

10.6 Identifique na seguinte reação (a) o ácido e a base de Brønsted e (b) a base e o ácido conjugado formado:

$$HSO_3^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3^-(aq) + H_2SO_3(aq)$$

A troca de prótons entre moléculas de água

10.7 Outras moléculas e íons além da água podem mostrar comportamento anfiprótico. Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) HCO_3^-; (b) HPO_4^{2-}, e identifique em cada equilíbrio os pares ácido-base conjugados.

10.8 Outras moléculas e íons além da água podem mostrar comportamento anfiprótico. Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) $H_2PO_4^-$; (b) $HC_2O_4^-$ (íon hidrogenooxalato), e identifique em cada equilíbrio os pares ácido-base conjugados.

10.9 Calcule a molaridade do OH^- em soluções com as seguintes concentrações de H_3O^+: (a) 0,20 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $1{,}0 \times 10^{-4}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $3{,}1 \times 10^{-2}$ $mol{\cdot}L^{-1}$.

10.10 Estime a molaridade de H_3O^+ em solução com as seguintes concentrações de OH^-: (a) 0,12 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $8{,}5 \times 10^{-5}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $5{,}6 \times 10^{-3}$ $mol{\cdot}L^{-1}$

10.11 O valor de K_w para a água à temperatura do corpo (37ºC) é $2{,}5 \times 10^{-14}$. (a) Quais são a molaridade dos íons H_3O^+ e o pH da água neutra a 37ºC? (b) Qual é a molaridade do OH^- na água neutra a 37ºC?

10.12 A concentração dos íons H_3O^+ em água no ponto de congelamento é $3{,}9 \times 10^{-8}$ mol. L^{-1}. (a) Calcule K_w e pK_w a 0ºC. (b) Qual é o pH da água neutra a 0ºC?

O pH e o pOH de soluções

10.13 Calcule a molaridade inicial do $Ba(OH)_2$ e as molaridades de Ba^{2+}, OH^- e H_3O^+ em uma solução aquosa que contém 0,50 g de $Ba(OH)_2$ em 0,100 L de solução.

10.14 Calcule a molaridade inicial do KNH_2 e as molaridades de K^+, NH_2^-, OH^- e H_3O^+ em uma solução aquosa que contém 1,0 g de KNH_2 em 0,250 L de solução.

10.15 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de pesquisas de uma empresa de alimentos; converta cada um dos seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+: (a) 3,3 (o pH do suco de laranja azedo); (b) 6,7 (o pH de uma amostra de saliva); (c) 4,4 (o pH da cerveja); (d) 5,3 (o pH de uma amostra de café).

10.16 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de um hospital; converta cada um dos seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+: (a) 5,0 (o pH de uma amostra de urina); (b) 2,3 (o pH de uma amostra de suco de limão); (c) 7,4 (o pH do sangue); (d) 10,5 (o pH do leite de magnésia).

10.17 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções aquosas de ácido ou base forte: (a) $HNO_3(aq)$ 0,010 M; (b) HCl(aq) 0,022 M; (c) $Ba(OH)_2(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-3}$ M; (d) 10,0 mL de KOH(aq) 0,22 M após ser diluído a 0,250 L; (e) 14,0 mg de NaOH dissolvidos em 0,250 L de solução; (f) 50,0 mL de HBr(aq) 0,00043 M após a diluição até 0,250 L.

10.18 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções aquosas de ácido ou base forte: (a) HI(aq) 0,0149 M; (b) HCl(aq) 0,0602 M; (c) $Ba(OH)_2(aq)$ $1{,}73 \times 10^{-3}$ M; (d) 4,4 mg de KOH(aq) dissolvidos em 10,0 mL de solução; (e) 10,0 mL de NaOH(aq) 0,0022 M após a diluição para 0,250 mL; (f) 5,0 mL de $HClO_4(aq)$ 0,00043 M após a diluição para 25,0 mL.

As constantes de acidez e de basicidade

10.19 Dê os valores de K_a para os seguintes ácidos: (a) ácido fosfórico; H_3PO_4, $pK_{a1} = 2{,}12$; (b) ácido fosforoso, H_3PO_3, $pK_{a1} = 2{,}00$; (c) ácido selenoso. H_2SeO_3, $pK_{a1} = 2{,}46$; (d) ácido selênico, H_2SeO_4, $pK_{a1} = 1{,}92$. (e) Liste os ácidos em ordem crescente de força.

10.20 Dê os valores de pK_b para as seguintes bases: (a) amônia, NH_3, $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$; (b) amônia deuterada, ND_3, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-5}$; (c) hidrazina NH_2NH_2, $K_b = 1{,}7 \times 10^{-6}$; (d) hidroxilamina, NH_2OH, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-8}$. (e) Liste as bases em ordem crescente de força.

10.21 Escreva os nomes e as fórmulas para (a) a mais forte e (b) a mais fraca das bases conjugadas dos ácidos listados no Exercício 10.19. (c) Quais são os valores de K_b para estas duas bases? (d) Qual base, dissolvida em água a uma dada concentração, produziria a solução com o mais alto pH?

10.22 (a) Escreva os nomes e as fórmulas para o mais forte e o mais fraco dos ácidos conjugados das bases listadas no Exercício 10.20. (b) Quais são os valores de K_a para estes dois ácidos? (c) Qual ácido, dissolvido em água a uma dada concentração, produziria a solução com o mais alto pH?

A gangorra da conjugação

10.23 Para cada um dos seguintes ácidos fracos, escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons e dê a expressão matemática para a constante de acidez K_a. Identifique a base conjugada e então escreva a equação apropriada para a transferência de prótons. Escreva a expressão matemática correspondente para a constante de basicidade K_b. (a) $HClO_2$; (b) HCN; (c) C_6H_5OH.

10.24 Para cada uma das bases fracas seguintes, escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons e dê a expressão matemática para a constante de basicidade K_b. Identifique o ácido conjugado e então escreva sua equação de transferência de prótons. Escreva a expressão matemática correspondente para a constante de acidez K_a. (a) $(CH_3)_2NH$ (dimetilamina); (b) $C_{14}H_{10}N_2$ (nicotina); (c) $C_6H_5NH_2$ (anilina).

10.25 Usando os dados disponíveis nas Tabelas 10.1 e 10.2, organize os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HNO_2, $HClO_2$, $^+NH_3OH$, $(CH_3)_2NH_2^+$.

10.26 Usando os dados disponíveis nas Tabelas 10.1 e 10.2, organize os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HCOOH, $(CH_3)_3NH^+$, $N_2H_5^+$,HF.

10.27 Usando os dados disponíveis nas Tabelas 10.1 e 10.2, organize as seguintes bases em ordem crescente de força: F^-, NH_3, $CH_3CO_2^-$, C_5H_5N (piridina).

10.28 Usando os dados disponíveis nas Tabelas 10.1 e 10.2, organize as seguintes bases em ordem crescente de força: CN^-, $(C_2H_5)_3N$, N_2H_4 (hidrazina), BrO^-

O papel do solvente na força dos ácidos

10.29 Rotule, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3. (a) $HClO_3$; (b) H_2S; (c) HSO_4^-; (d) $CH_3NH_3^+$.

10.30 Rotule, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3. (a) HCO_3^-; (b) HNO_3; (c) CH_4; (d) CH_3COOH.

10.31 Rotule, como base forte ou fraca, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3. (a) O^{2-}; (b) Br^-; (c) HSO_4^-; (d) HCO_3^-.

10.32 Rotule, como base forte ou fraca, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3. (a) CH_3NH_2; (b) H^-; (c) CH_3^-; (d) HCO_3^-.

A estrutura molecular e a força dos ácidos

10.33 O pK_a para o HIO (ácido hipoiodoso) é 10,64 e o do HIO_3 (ácido iódico) é 0,77. Explique a diferença na força do ácido.

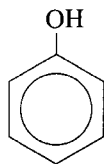
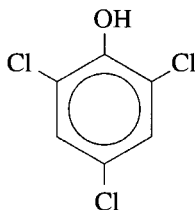
10.34 O pK_a para o HClO (ácido hipocloroso) é 7,53 e o do HBrO (ácido hipobromoso) é 8,69. Explique a diferença na força do ácido.

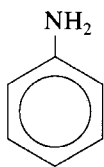
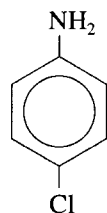
10.35 Determine qual ácido é o mais forte e explique o porquê. (a) HF ou HCl; (b) HClO ou $HClO_2$; (c) $HBrO_2$ ou $HClO_2$; (d) $HClO_4$ ou H_3PO_4; (e) HNO_3 ou HNO_2; (f) H_2CO_3 ou H_2GeO_3.

10.36 Determine qual ácido é o mais forte e explique o porquê. (a) H_3AsO_4 ou H_3PO_4; (b) $HBrO_3$ ou HBrO; (c) H_3PO_4 ou $HBrO_4$; (d) H_2Te ou H_2Se; (e) H_2S ou HCl; (f) HClO ou HIO.

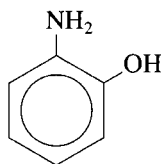
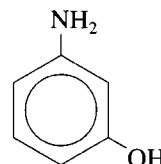
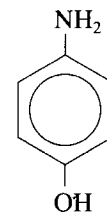
10.37 Sugira uma explicação para a diferença entre as forças de (a) ácido acético e ácido tricloroacético; (b) ácido acético e ácido fórmico.

10.38 Sugira uma explicação para a diferença entre as forças das bases (a) amônia e metilamina; (b) hidrazina e hidroxilamina.

10.39 Os valores de K_a para o fenol e o 2,4,6-triclorofenol (veja as estruturas a seguir) são $1,3 \times 10^{-10}$ e $1,0 \times 10^{-6}$, respectivamente. Qual é o ácido mais forte? Explique a diferença entre as forças dos ácidos.

Fenol 2,4,6-Triclorofenol

10.40 O valor de pK_b para a anilina é 9,37 e o da 4-cloroanilina é 9,85 (veja as estruturas a seguir). Qual é a base mais forte? Explique a diferença na força das bases.

Anilina 4-Cloroanilina

10.41 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força usando os valores de pK_a de seus ácidos conjugados, que estão entre parênteses: (a) amônia (9,26); (b) metilamina (10,56); (c) etilamina (10,81); (d) anilina (4,63). Existe um padrão simples de forças?

10.42 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força usando os valores de pK_a de seus ácidos conjugados, que estão entre parênteses: (a) anilina (4,63); (b) 2-hidroxianilina (4,72); (c) 3-hidroxianilina (4,17); (d) 4-hidroxianilina (5,47). Existe um padrão simples de forças?

2-Hidroxianilina 3-Hidroxianilina 4-Hidroxianilina

O pH de soluções de ácidos e bases fracos

Utilize as Tabelas 10.1 e 10.2 para encontrar os valores apropriados de K_a e K_b a serem usados nos exercícios seguintes.

10.43 Calcule os valores de pH e pOH das seguintes soluções aquosas: (a) $CH_3COOH(aq)$ 0,15 M; (b) $CCl_3COOH(aq)$ 0,15 M; (c) $HCOOH(aq)$ 0,15 M.

10.44 Calcule os valores de pH e pOH das seguintes soluções aquosas:
(a) $CH_3CH(OH)COOH(aq)$ 0,20 M (ácido lático);
(b) $CH_3CH(OH)COOH(aq)$ $1,0 \times 10^{-5}$ M;
(c) $C_6H_5SO_3H(aq)$ 0,10 M (ácido benzenossulfônico).

10.45 Calcule o pH, pOH e a porcentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções aquosas: (a) $NH_3(aq)$ 0,10 M; (b) $NH_2OH(aq)$ 0,0178 M; (c) $(CH_3)_3N(aq)$ 0,20 M; (d) codeína 0,020 M, sabendo-se que o pK_a de seu ácido conjugado é 8,21. Codeína, um supressor da tosse, é derivado do ópio.

10.46 Calcule o pH, pOH e a porcentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções aquosas:
(a) $C_5H_5N(aq)$ (piridina) 0,11 M; (b) $C_{10}H_{14}N_2(aq)$ (nicotiná) 0,0058 M; (c) quinina 0,020 M, sabendo-se que o pK_a de seu ácido conjugado é 8,52; (d) estriquinina 0,011 M, sabendo-se que o K_a de seu ácido conjugado é $5,49 \times 10^{-9}$.

10.47 (a) Quando o pH de uma solução de $HClO_2(aq)$ 0,10 M foi medido encontrou-se 1,2. Quais são os valores de K_a e pK_a para o ácido cloroso? (b) O pH de uma solução aquosa 0,10 M em propilamina, $C_3H_7NH_2$, foi medido como 11,86. Quais são os valores de K_b e pK_b da propilamina?

10.48 O pH do $HNO_2(aq)$ 0,015 M foi medido como 2,63. Quais são os valores de K_a e pK_a para o ácido nitroso? (b) O pH da $C_4H_9NH_2(aq)$ (butilamina) 0,10 M foi medido como 12,04. Quais são a porcentagem de protonação e os valores de K_b e pK_b da butilamina?

10.49 Encontre as concentrações iniciais do ácido ou base fracos em cada uma das seguintes soluções aquosas: (a) uma solução de HClO com pH = 4,60; (b) uma solução de hidrazina, NH_2NH_2, com pH = 10,20.

10.50 Encontre as concentrações iniciais do ácido ou base fracos em cada uma das seguintes soluções aquosas: (a) uma solução de HCN com pH = 5,3; (b) uma solução de piridina, C_5H_5N, com pH = 8,8.

10.51 A porcentagem de deprotonação do ácido benzóico em uma solução 0,110 M é 2,4%. Quais são o pH da solução e o K_a do ácido benzóico?

10.52 A porcentagem de deprotonação do veronal (ácido dietilbarbitúrico) em uma solução aquosa 0,020 M é 0,14%. Quais são o pH da solução e o K_b do veronal?

10.53 A porcentagem de deprotonação da octilamina (uma base orgânica) em uma solução aquosa 0,100 M é 6,7%. Quais são o pH da solução e o K_b da octilamina?

10.54 Ácido cacodílico, $(CH_3)_2As(O)OH$, é usado como desfolhante de algodão. Uma solução 0,0110 M em ácido cacodílico está a 0,77% ionizada em água. Quais são o pH da solução e o K_a do ácido cacodílico?

O pH de soluções de sais

10.55 Determine se as soluções aquosas dos seguintes sais têm pH igual a, maior ou menor que 7. Se pH > 7 ou pH < 7, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) NH_4Br; (b) Na_2CO_3; (c) KF; (d) KBr; (e) $AlCl_3$; (f) $Cu(NO_3)_2$.

10.56 Determine se as soluções aquosas dos seguintes sais têm pH igual a, maior ou menor que 7. Se pH > 7 ou pH < 7, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) $K_2C_2O_4$ (oxalato de potássio); (b) $Ca(NO_3)_2$; (c) CH_3NH_3Cl (hidrocloreto de metilamina); (d) K_3PO_4; (e) $FeCl_3$; (f) C_5H_5NHCl (cloreto de piridina).

10.57 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) $NaCH_3CO_2$(aq) 0,20 M; (b) NH_4Cl(aq) 0,10 M; (c) $AlCl_3$(aq) 0,10 M; (d) KCN(aq) 0,15M.

10.58 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) CH_3NH_3Cl(aq) 0,15 M; (b) Na_2SO_3(aq) 0,20 M; (c) $FeCl_3$ (aq) 0,30 M.

10.59 (a) Uma amostra de 10,0 g de acetato de potássio, KCH_3CO_2, é dissolvida em 0,250 L de solução. Qual é o pH da solução? (b) Qual é o pH da solução resultante da diluição de 5,75 g de brometo de amônia, NH_4Br, em 0,100 L de solução?

10.60 (a) Uma amostra de 1,00 g de hidrogeno sulfito de sódio, $NaHSO_3$, é dissolvida em 50,0 mL de solução. Qual é o pH da solução? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 100 mg de nitrato de prata, $AgNO_3$, em 10,0 mL de solução?

10.61 (a) Uma amostra de $NaCH_3CO_2$(aq) 0,200 M é diluída até 0,500 L. Qual é a concentração de ácido acético no equilíbrio? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 5,75 g de brometo de amônia, NH_4Br, em 0,400 L de solução?

10.62 (a) Uma amostra de 50,0 mL de KCN(aq) 0,630 M é diluída para 125 L. Qual é a concentração de ácido cianídrico presente no equilíbrio? (b) Uma amostra de 1,00 g de bicarbonato de sódio (hidrogenocarbonato), $NaHCO_3$, é dissolvida em 150,0 mL de solução. Qual é o pH da solução?

Soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes

10.63 Calcule o pH de uma solução com $6{,}55 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1} de $HClO_4$(aq).

10.64 Calcule o pH de uma solução com $7{,}49 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} de HI(aq).

10.65 Calcule o pH de uma solução com $9{,}78 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} de KOH(aq).

10.66 Calcule o pH de uma solução com $8{,}23 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1} de $NaNH_2$(aq).

Soluções muito diluídas de ácidos fracos

Para os exercícios 10.67 até 10.70, você deve usar uma calculadora gráfica para resolver a equação ou um software adequado para resolver um conjunto de equações simultâneas.

10.67 (a) Calcule o pH das soluções de HBrO(aq) $1{,}00 \times 10^{-4}$ M e $1{,}00 \times 10^{-6}$ M, desprezando o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, considerando a autoprotólise da água.

10.68 (a) Calcule o pH das soluções de fenol(aq) $2{,}50 \times 10^{-4}$ M e $2{,}50 \times 10^{-6}$ M, desprezando o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, considerando a autoprotólise da água.

10.69 (a) Calcule o pH das soluções de HCN(aq) $8{,}50 \times 10^{-5}$ M e $7{,}37 \times 10^{-6}$ M, desprezando o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, considerando a autoprotólise da água.

10.70 (a) Calcule o pH das soluções de HClO(aq) $1{,}89 \times 10^{-5}$ M e $9{,}64 \times 10^{-7}$ M, desprezando o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, considerando a autoprotólise da água.

Ácidos e bases polipróticos

Utilize a Tabela 10.9 para obter os valores de K_a necessários para os exercícios seguintes.

10.71 Escreva as etapas do equilíbrio de transferência de prótons para a deprotonação de (a) ácido sulfúrico, H_2SO_4; (b) ácido arsênico, H_3AsO_4; (c) ácido ftálico, $C_6H_4(COOH)_2$.

10.72 Escreva as etapas do equilíbrio de transferência de prótons para a deprotonação de (a) ácido fosfórico, H_3PO_4; (b) acido adípico, $(CH_2)_4(COOH)_2$; (c) ácido succínico, $(CH_2)_2(COOH)_2$.

10.73 Calcule o pH do H_2SO_4(aq) 0,15 M a 25°C.

10.74 Calcule o pH do H_2SeO_4(aq) 0,010 M, sabendo-se que K_{a1} é muito grande e $K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-2}$.

10.75 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos a 25°C, ignorando a segunda deprotonação somente quando a aproximação é justificada: (a) H_2CO_3(aq) 0,010 M; (b) $(COOH)_2$(aq) 0,10 M; (c) H_2S(aq) 0,20 M.

10.76 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos a 25°C, ignorando a segunda deprotonação somente quando a aproximação é justificada: (a) H_2S(aq) 0,10 M; (b) $H_2C_4H_4O_6$(aq) (ácido tartárico) 0,15 M; (c) H_2TeO_4(aq) $1{,}1 \times 10^{-3}$ M (ácido telúrico, para o qual $K_{a1} = 2{,}1 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 6{,}5 \times 10^{-12}$).

Soluções de sais de ácidos polipróticos

10.77 (a) Estime o pH do $NaHSO_3$(aq) 0,15 M; (b) $NaHSO_3$(aq) 0,050 M.

10.78 (a) Estime o pH do $NaHCO_3$(aq) 0,125 M; (b) $KHCO_3$(aq) 0,250 M.

10.79 O ácido cítrico, que é extraído das frutas cítricas e abacaxi, sofre três deprotonações sucessivas com valores de pK_a de 3,14; 5,95 e 6,39. Estime o pH de (a) uma solução aquosa de um sal monossódico 0,15 M; (b) uma solução aquosa de um sal dissódico 0,075 M.

10.80 O ácido selenoso, H_2SeO_3(aq), sofre duas deprotonações com valores de pK_a de 2,46 e 7,31. Estime o pH do $NaHSeO_3$(aq) 0,100 M.

As concentrações de solutos

10.81 Calcule as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes no H_2CO_3(aq) 0,0456 M.

10.82 Calcule as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes no H_2SO_3(aq) 0,125 M.

10.83 Calcule as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes no Na_2CO_3(aq) 0,0456 M.

10.84 Calcule as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em Na_2SO_3(aq) 0,125 M.

A composição e o pH

10.85 Para cada um dos ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A, HA^- ou A^{2-}) você esperaria que fosse a forma em maior concentração em solução aquosa a pH = 6,50:
(a) ácido fosfórico; (b) ácido oxálico; (c) ácido sulfídrico.

10.86 Para cada um dos ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A, HA^- ou A^{2-}; ou H_3A, H_2A^-,HA^{2-} ou A^{3-}, no caso de ácidos tripróticos) você esperaria que fosse a forma em maior concentração em solução aquosa a pH = 5,00:
(a) ácido tartárico; (b) ácido sulfídrico; (c) ácido fosfórico.

10.87 Um grande volume de H_2SO_3(aq) 0,150 M é tratado com uma base forte sólida, para ajustar o pH a um valor final de 5,50. Considere que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^- e SO_3^{2-}, presentes na solução final.

10.88 Um grande volume de H_2S(aq) 0,250 M é tratado com uma base forte sólida, para ajustar o pH a um valor final de 9,35. Considere que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2S, HS^- e S^{2-}, presentes na solução final.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

10.89 Que condição é requerida para que uma solução aquosa seja considerada neutra?

10.90 O valor de K_w a 40°C é $3,8 \times 10^{-14}$. Qual é o pH da água pura a 40°C?

10.91 Sob quais condições o pH de soluções poderia ser
(a) negativo; (b) maior que 14?

10.92 Uma amostra de 1,00 g de NaOH foi dissolvida em $1,00 \times 10^2$ mL de solução e então diluída para $5,00 \times 10^2$ mL. Qual é o pH da solução resultante?

10.93 Com base nas informações da Tabela 10.1, decida qual dos ácidos CH_3COOH ou HNO_2 teria a maior porcentagem de deprotonação em solução.

10.94 Com base nas informações da Tabela 10.1, decida se o ácido carbônico dissolvido em amônia líquida é um ácido forte ou fraco. Explique sua resposta.

10.95 (a) Escreva os equilíbrios de transferência de prótons em solução aquosa para o fenol e para o NH_4^+. (b) Calcule o pK_a para cada um. (c) Qual deles é o ácido mais forte?

10.96 Determine o valor de K_b para cada um dos seguintes ânions (todos bases conjugadas de ácidos) e liste em ordem crescente de força de base (utilize as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.9): F^-, $CH_2ClCO_2^-$, CO_3^{2-}, IO_3^-, Cl^-.

10.97 Quando 150 mg de uma amostra de uma base orgânica de massa molar 31,06 g·mol^{-1} é dissolvida em 50,0 mL de água, o pH encontrado é 10,05. Qual é a porcentagem de deprotonação da base? Calcule o pK_b da base e o pK_a do ácido conjugado.

10.98 Escreva os equilíbrios das etapas de transferência de prótons para a deprotonação de (a) ácido sulfídrico H_2S;
(b) ácido tartárico, $C_2H_4O_2(COOH)_2$; (c) ácido malônico, $CH_2(COOH)_2$.

10.99 Calcule o pH de (a) solução aquosa de hidrogeno oxalato de sódio ($Na[HOOCCO_2]$) 0,257 M; (b) solução 0,459 M de dihidrogenofosfito de sódio, NaH_2PO_3.

10.100 Calcule o pH de (a) NaH_2AsO_4(aq) 0,095 M;
(b) Na_2HAsO_4(aq) 0,148 M. Os valores de pK_a para o H_3AsO_4 são pK_{a1} = 2,25; pK_{a2} = 6,77 e pK_{a3} = 11,60.

10.101 A água pesada, D_2O, é usada em alguns reatores nucleares (ver o Capítulo 17). A constante de equilíbrio de autoprotólise K_{D2O} para a água pesada a 25°C é $1,35 \times 10^{-15}$.
(a) Escreva a equação química para a autoprotólise da D_2O.
(b) Avalie o pK_{D2O} para D_2O a 25°C. (c) Calcule as molaridades de D_3O^+ e OD^- na água pesada neutra a 25°C. (d) Avalie o pD e o pOD da água pesada neutra a 25°C. (e) Encontre a relação entre pD, pOD e pK_{D2O}.

10.102 Embora muitas reações químicas sejam realizadas em água, freqüentemente é necessário usar outros solventes, e a amônia líquida (ponto de ebulição −33°C) tem sido usada extensivamente. Muitas das reações que ocorrem em água têm reações análogas em amônia líquida. (a) Escreva a equação química para a autoprotólise da NH_3.
(b) Quais são as fórmulas das espécies ácido e base que resultam da autoprotólise da amônia líquida? (c) A constante de autoprotólise K_{am}, da amônia líquida vale 1×10^{-33} a −35°C. Qual é o valor do pK_{am} a esta temperatura? (d) Qual é a molaridade do íon NH_4^+ na amônia neutra líquida? (e) Avalie pNH_4 e pNH_2 na amônia neutra líquida a −35°C.
(f) Determine a relação entre pNH_4, pNH_2 e pK_{am}.

10.103 (a) O pH de uma solução aquosa 0,025 M de uma base é 11,6. Qual é o pK_b da base e o pK_a de seu ácido conjugado? (b) A porcentagem de protonação do tiazol (uma base orgânica) em uma solução 0,0010 M é $5,2 \times 10^{-3}$%. Quais são o pH da solução e o K_b do tiazol? (Nesse caso, você deve considerar a autoprotólise da água.)

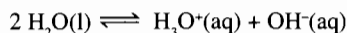
10.104 Calcule o pH de uma solução 0,020 M em ácido succínico a 25°C, considerando ambas as deprotonações ($K_{a1} = 6,9 \times 10^{-5}$, $K_{a2} = 2,5 \times 10^{-6}$).

10.105 Calcule o pH das seguintes soluções ácidas a 25°C, ignorando a segunda deprotonação somente quando a aproximação é justificada.
(a) H_3BO_3(aq) $1,0 \times 10^{-4}$ M (o ácido bórico age como um ácido monoprótico); (b) H_3PO_4(aq) 0,015 M; (c) H_2SO_3(aq) 0,10 M.

10.106 Calcule as molaridades do $(COOH)_2$, $HOOCCO_2^-$, $(CO_2)_2^{2-}$, H_3O^+ e OH^- em $(COOH)_2$(aq) 0,10 M.

10.107 Estime a entalpia de deprotonação do ácido fórmico a 25°C, sabendo-se que K_a é $1,765 \times 10^{-4}$ a 20°C e $1,768 \times 10^{-4}$ a 30°C.

10.108 Converta a equação de van't Hoff (ver Seção 9.10) para a dependência com a temperatura de uma constante de equilíbrio em uma expressão para a dependência de pK_w com a temperatura. Estime os valores de pK_w na temperatura normal de ebulição da água a partir da entalpia da reação de autoprotólise da água, que é + 57 kJ para a reação

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Qual é o pH da água pura a essa temperatura?

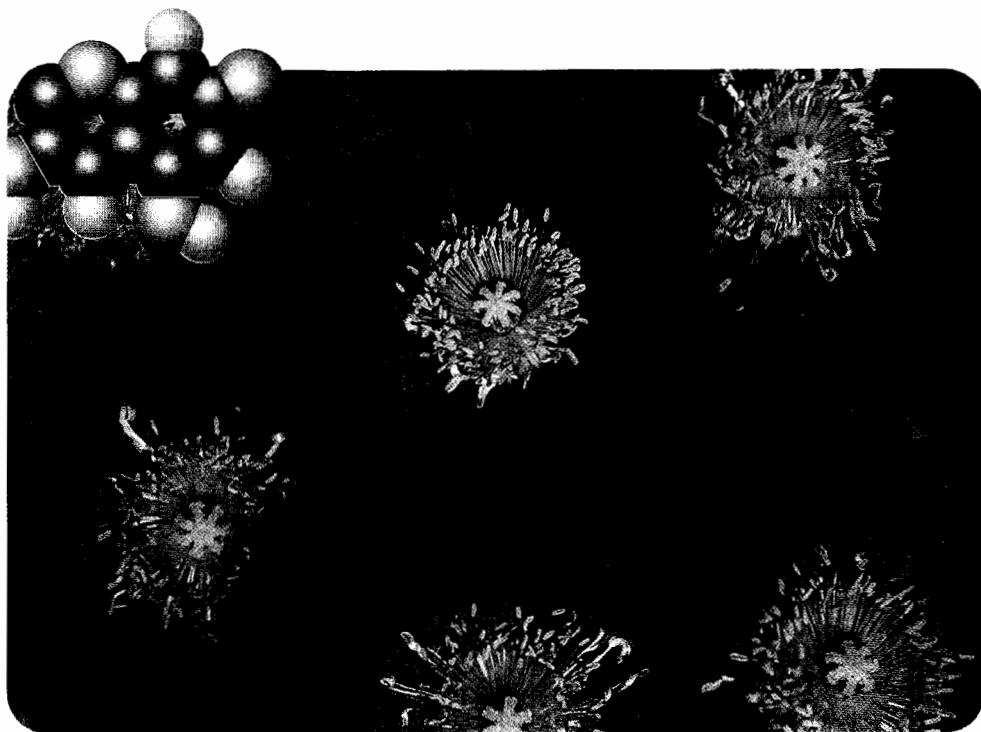
10.109 Use a equação de van't Hoff (ver Seção 9.10) para estimar a entalpia de deprotonação da água pesada, D_2O, dados os seguintes valores para sua autoprotólise:

Temperatura, °C	pK_{D_2O}	Temperatura, °C	pK_{D_2O}
10	15,44	30	14,70
20	15,05	40	14,39
25	14,87	50	14,10

Qual é o pD ($pD = -\log[D_3O^+]$) da água pesada pura a 40°C? Qual seria o valor do pOD, pK_{D_2O} e K_{D_2O} a 40°C?

10.110 Vinte aminoácidos são comumente encontrados em proteínas. (a) Desenhe as estruturas químicas da alanina, glicina, fenilalanina e cisteína (ver Tabela 19.4).
(b) A partir de fontes da literatura, encontre os valores de pK_a associados com a função ácido carboxílico e o valor de pK_b para a função amina da alanina.
(c) Determine a constante de equilíbrio para a reação da função ácido carboxílico da alanina com sua função amina para dar os grupos $R—CO_2^-$ e $R—NH_3^+$. (d) Verifique a definição do termo *zwitterion*. Com as informações determinadas em (c), como você espera que o conceito de *zwitterion* seja aplicável aos aminoácidos?

CAPÍTULO 11

Essas papoulas da Islândia contêm um certo número de moléculas de pigmentos orgânicos; é mostrado um desses fragmentos no detalhe. Muitos desses pigmentos respondem à presença de ácidos e bases com a mudança de cor, agindo, assim, como indicadores para detecção de soluções ácidas e básicas.

Por que precisamos conhecer este assunto?

As técnicas descritas aqui fornecem as ferramentas que precisamos para analisar e controlar as concentrações de íons em solução. Os compostos iônicos liberados em vias hídricas pelo homem, pela indústria e pela agricultura podem prejudicar a qualidade da água que nos é fornecida, e íons perigosos devem ser identificados e removidos. Equilíbrios aquosos governam a estabilização do pH do sangue, da água do mar e de outras soluções encontradas na biologia, na medicina e no meio ambiente.

O que precisamos conhecer previamente?

Esse capítulo desenvolve as idéias dos Capítulos 9 e 10 e as aplica em equilíbrios envolvendo íons em solução aquosa. Para se preparar para as seções sobre titulações, revise a Seção L. Para a discussão de equilíbrios de solubilidade, revise as Seções I, 8.14 e 8.15. O material referente a ácidos e bases de Lewis baseia-se na Seção 2.13.

Equilíbrios em Fase Aquosa

O pH de soluções aquosas — plasma sangüíneo, água do mar, detergentes, seiva e misturas reacionais — é controlado pela transferência de prótons entre as moléculas da água e outras moléculas e íons. No Capítulo 10, aprendemos sobre as propriedades de ácidos e bases. Nesse capítulo, veremos como usar soluções de ácidos ou bases fracas e seus sais para manter um pH desejado. Também veremos como identificar os pontos estequiométricos de titulação. Finalmente, conheceremos os equilíbrios de solubilidade, que são a base da análise qualitativa, a identificação dos íons presentes em uma amostra.

Soluções mistas e tampões

Muitas discussões nesse capítulo dependem de um único tipo de cálculo. Vimos na Seção 10.10 como avaliar o pH de uma solução de um ácido fraco. Agora supomos que algum sal do ácido também está presente e investigamos como aquele sal afeta o pH. Veremos que essas "soluções mistas", nas quais um ácido e seu sal estão presentes, são exatamente o que nós — e nossos corpos — precisamos para estabilizar o pH.

11.1 Soluções mistas

Suponha que queremos encontrar o pH de uma solução que contenha concentrações apreciáveis de um ácido e sua base conjugada. Se o ácido é forte, sua base conjugada é extremamente fraca e não tem efeito mensurável sobre o pH. Por exemplo, o pH de uma solução de HCl(aq) 0,10 M será 1,0 mesmo se 0,10 mol de NaCl for adicionado a um litro da solução. Entretanto, a base conjugada de um ácido fraco é mais forte do que a base conjugada de um ácido forte e realmente afeta o pH. Conseqüentemente, podemos prever, *qualitativamente* que adicionando-se íons acetato (como acetato de sódio) para a solução de ácido acético aumentará o pH da solução. Similarmente, suponha que temos uma solução de amônia e adicionamos a ela cloreto de amônio. O íon amônio é um ácido; conseqüentemente, podemos prever, *qualitativamente* que, adicionando-se íons amônio (como cloreto de amônio, por exemplo) a uma solução de amônia, o pH da solução irá diminuir.

Para prever o pH de misturas de ácidos ou bases fracas e seus sais *quantitativamente*, construímos uma tabela de equilíbrio como a que está descrita na Caixa de ferramentas 10.1. Então, usamos a constante de acidez ou basicidade para calcular a concentração de íons hidrônio presentes na solução. A única diferença é que *agora o ácido e a base conjugada estão presentes inicialmente*, assim a primeira linha da tabela deve conter suas concentrações iniciais. Por exemplo, na solução mista de ácido acético/acetato de sódio, o ácido acético e sua base conjugada, íons acetato, estão presentes inicialmente. Na solução de amônia/cloreto de amônio, a base (amônia) e seu ácido conjugado (os íons amônio) estão inicialmente presentes.

O pH de uma solução de um ácido fraco aumenta quando um sal contendo sua base conjugada é adicionado. O pH de uma solução de uma base fraca diminui quando um sal contendo seu ácido conjugado é adicionado.

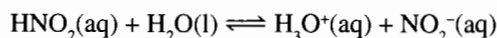
EXEMPLO 11.1 Calculando o pH de uma solução de um ácido fraco e seu sal

Calcule o pH de uma solução que é HNO_2(aq) 0,500 M e KNO_2(aq) 0,100 M. Da Tabela 10.1, $K_a = 4,3 \times 10^{-4}$ para HNO_2.

ESTRATÉGIA A solução contém NO_2^-, uma base, assim esperamos que o pH seja maior do que o do ácido nitroso sozinho. O íon K^+ não tem prótons para doar e não pode aceitar um próton, assim ele não tem efeito mensurável sobre o pH da solução. Identifique o equilíbrio de transferência de prótons e use-o para encontrar o pH por meio de uma tabela de equilíbrio. Considere a molaridade inicial de HNO_2 (antes da reação com água) igual a

0,500 mol·L^{-1}. Como íons nitrito também foram adicionados à solução, considere suas molaridades iniciais igual a molaridade do sal adicionado (cada fórmula unitária de KNO_2 fornece um ânion NO_2^-). Procede-se então como descrito na Caixa de ferramentas 10.1. Como as concentrações dos íons adicionados são maiores do que 10^{-7} mol·L^{-1}, assumimos que podemos ignorar a contribuição ao pH proveniente da autoprotólise da água.

SOLUÇÃO O equilíbrio de transferência de próton a ser considerado é

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro é

	Espécies		
	HNO_2	H_3O^+	NO_2^-
Passo 1 Molaridade inicial	0,500	0	0,100
Passo 2 Mudança na molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade no equilíbrio	$0,500 - x$	x	$0,100 + x$

Passo 4 Substituição da informação do passo 3 na expressão para K_a resulta

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{x \times (0,100 + x)}{0,500 - x}$$

Assumindo que x é menor do que 5% de 0,100 (e portanto também menor do que 5% de 0,500), escrevemos

$$4,3 \times 10^{-4} \approx \frac{x \times 0,100}{0,500}$$

A solução dessa equação é $x \approx 2,2 \times 10^{-3}$, o qual é apenas 2,2% de 0,100 e somente 0,44% de 0,500. As aproximações são válidas e a molaridade dos íons H_3O^+ no equilíbrio é $2,2 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Essa concentração é muito maior do que a contribuição pela autoprotólise da água, portanto também é válido desconsiderar a autoprotólise da água. Segue que o pH da solução é

$$pH = -\log(2,2 \times 10^{-3}) = 2,66$$

ou em torno de 2,7. O pH de HNO_2(aq) 0,500 M sozinho é 1,8; assim, como esperado, o pH da solução mista é maior.

AUTOTESTE **11.1A** Calcule o pH de uma solução CH_3NH_2(aq) 0,300 M e CH_3NH_3Cl(aq) 0,146 M. Da Tabela 10.2, K_b do CH_3NH_2 é $3,6 \times 10^{-4}$.

[***Resposta***: 10,87]

AUTOTESTE **11.1B** Calcule o pH de uma solução HClO(aq) 0,010 M e NaClO(aq) $2,0 \times 10^{-4}$ M.

11.2 A ação do tampão

O tipo de solução mista mais importante é um **tampão**, uma solução na qual o pH resiste à mudança quando ácidos ou bases fortes são adicionadas. Tampões, os quais consistem de soluções mistas de ácido fraco e sal ou de base fraca e sal (exatamente como aquelas discutidas na seção anterior), são usados para calibrar pHmetros, em culturas de bactérias e para controlar o pH de soluções nas quais estão correndo reações químicas. São também administrados na forma intravenosa em pacientes gravemente doentes. Nosso plasma sangüíneo é tamponado a pH = 7,4; o oceano é tamponado em torno de pH = 8,4 por um processo tamponante complexo que depende da presença de carbonatos ácidos e silicatos.

Um **tampão ácido** consiste de um ácido fraco e sua base conjugada fornecida como um sal. Ele tampona soluções no lado ácido da neutralidade (em pH < 7). Um exemplo de um tampão ácido é uma solução de ácido acético e acetato de sódio. Um **tampão básico** consiste de uma base fraca e seu ácido conjugado fornecido como um sal. Ele tampona soluções no lado básico da neutralidade (em pH > 7). Um exemplo de um tampão básico é uma solução de amônia e cloreto de amônio.

Podemos entender a ação de um tampão ácido considerando o modelo do comportamento do soluto que construímos no Capítulo 10. Um ácido fraco e sua base conjugada estão em equilíbrio dinâmico em meio aquoso:

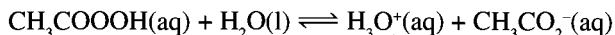
$$CH_3COOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Suponha que um ácido forte é adicionado a uma solução contendo íons $CH_3CO_2^-$ de moléculas de CH_3COOOH em concentrações aproximadamente iguais. Os íons H_3O^+ recém-chegados transferem prótons para os íons $CH_3CO_2^-$ para formar moléculas de CH_3COOH e H_2O (Fig. 11.1). Como resultado, os íons hidrônio adicionados são efetivamente removidos pelos íons acetato, e o pH é mantido quase inalterado. Se, ao contrário, uma pequena quantidade de base forte for adicionada, os íons OH^- dessa base removem prótons das moléculas CH_3COOH para produzir íons $CH_3CO_2^-$ e moléculas de H_2O. Como resultado, a concentração de íons OH^- permanece quase inalterada. Conseqüentemente, a concentração de H_3O^+ (e o pH) é também mantida quase constante.

FIGURA 11.1 A ação do tampão depende da doação de prótons pelas moléculas ácidas, HA, quando uma base forte é adicionada, e da aceitação de prótons pelos íons da base conjugada, A^-, quando um ácido forte é adicionado.

Ação do tampão ácido

O ácido fraco, HA, transfere prótons para os íons OH^- fornecidos por uma base forte.

A base conjugada, A^-, do ácido fraco, aceita prótons dos íons H_3O^+ fornecidos por um ácido forte.

Podemos entender a ação de tampões básicos pela mesma linha de raciocínio. Considere o equilíbrio da amônia,

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

em uma solução que contém concentrações iguais de $NH_3(aq)$ e $NH_4^+(aq)$, e foi preparada pela adição de cloreto de amônio à amônia aquosa. Quando uma base forte é adicionada, os íons OH^- fornecidos removem prótons dos íons NH_4^+ para produzir moléculas de NH_3 e H_2O. Quando um ácido forte é adicionado, os prótons fornecidos ligam-se às moléculas de NH_3 para formar íons NH_4^+ e, conseqüentemente, são removidos da solução. Em cada caso, o pH é mantido quase constante.

Ação do tampão básico

A base fraca, B, recebe prótons dos íons H_3O^+ fornecidos por um ácido forte.

O ácido conjugado, BH^+, da base fraca transfere prótons para os íons OH^- fornecidos por uma base forte.

Um tampão é uma mistura de ácidos e bases conjugadas fracas que estabilizam o pH de uma solução fornecendo uma fonte ou um sumidouro de prótons (Fig. 11.2).

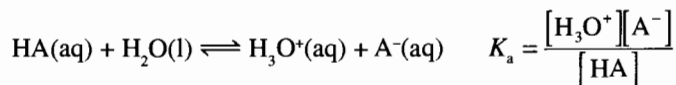
FIGURA 11.2 Uma solução-tampão contém um sumidouro de prótons fornecidos por um ácido forte e uma fonte de prótons para fornecê-los a uma base forte que seja adicionada. A ação conjunta da fonte e do sumidouro mantém o pH constante quando um ácido ou uma base forte é adicionada.

11.3 Planejando um tampão

Suponha que precisamos preparar um tampão em um dado pH. Estamos, por exemplo, cultivando bactérias e precisamos manter um pH preciso. Para escolher o sistema de tampão mais apropriado, precisamos saber o valor do pH no qual um dado tampão estabiliza a solução. Como soluções-tampão são simplesmente soluções mistas, podemos calcular seus pHs da mesma maneira que fizemos no Exemplo 11.1. Não há a necessidade de distinguir entre tampões ácidos e básicos no cálculo porque os princípios são os mesmos para ambos.

É útil reescrever a expressão para K_a para mostrar como o pH de uma solução está relacionado com o pK_a do ácido presente. Vamos considerar uma solução contendo um ácido fraco

HA (tal como CH_3COOH ou NH_4^+) e a base conjugada aniônica A^- (tal como $CH_3CO_2^-$ ou NH_3, respectivamente). O equilíbrio de transferência de próton é

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Se rearranjarmos a expressão para K_a em

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

e aplicarmos o logaritmo em ambos os lados, multiplicando por (–1), obtemos

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

Isto é,

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right) = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Os valores de [HA] e $[A^-]$ nessa expressão representam as molaridades de equilíbrio do ácido e da base na solução. Entretanto, um ácido fraco HA perde, tipicamente, apenas uma pequena fração de seus prótons, então [HA] é desprezivelmente diferente da molaridade do ácido usado para preparar o tampão. Do mesmo modo, apenas uma pequeníssima fração dos ânions A^-, fracamente básicos, recebem prótons; assim, $[A^-]$ é desprezivelmente diferente da molaridade da base usada para preparar o tampão. Com essas aproximações, obtemos

$$pH \approx pK_a + \log\left(\frac{[\text{base}]_{\text{inicial}}}{[\text{ácido}]_{\text{inicial}}}\right) \qquad (1)$$

Essa expressão é chamada de **equação Henderson-Hasselbalch**.

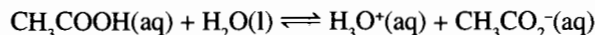
Como muitas reações químicas em nosso corpo ocorrem em ambientes tamponados, os bioquímicos normalmente usam a equação de Henderson-Hasselbalch para uma estimativa rápida do pH. Na prática, a equação é usada para fazer estimativas rápidas do pH de uma solução mista que se pretende usar como tampão, e então o pH é ajustado ao valor preciso requerido pela adição de mais ácido ou base e a solução é monitorada com um pHmetro.

EXEMPLO 11.2 Calculando o pH de uma solução-tampão

Suponha que estejamos cultivando bactérias que requeiram um ambiente ácido e que desejemos preparar um tampão com pH aproximadamente igual a 4. Como primeira tentativa, preparamos uma solução-tampão constituída de $NaCH_3CO_2$(aq) 0,040 M e CH_3COOH(aq) 0,080 M a 25°C e então prepare-se para adicionar mais ácido ou base para ajustar o pH ao valor que requeremos. Qual é o pH da solução-tampão original?

ESTRATÉGIA Podemos simplesmente substituir os dados na equação de Henderson-Hasselbalch. Entretanto, o simples uso de uma equação — apenas adicionar os números — não é uma boa prática porque é fácil errar na interpretação dos termos e podemos até não lembrar corretamente da equação. Aprendemos mais, e podemos ser mais confiantes no nosso trabalho, se calcularmos o pH tratando a solução mista como um exemplo de um equilíbrio dinâmico. Assim, começamos identificando o ácido fraco e sua base conjugada. Então, escrevemos o equilíbrio de transferência de prótons entre eles, rearranjamos a expressão para K_a para dar $[H_3O^+]$, e encontramos o pH como na obtenção da equação de Henderson-Hasselbalch descrita no texto.

SOLUÇÃO O ácido é CH_3COOH e sua base conjugada é $CH_3CO_2^-$. O equilíbrio a ser considerado é

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Da Tabela 10.1, $pK_a = 4{,}75$. Rearranjando a expressão para K_a, obtemos primeiro

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$$

Nesse ponto, podemos calcular o valor de $[H_3O^+]$ e então o pH, ou podemos obter o logaritmo de cada lado multiplicando por (–1):

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

Como explicado no texto, aproximamos agora as molaridades do ácido e da base pelos seus valores iniciais:

$$pH = 4{,}75 + \log\left(\frac{0{,}040}{0{,}080}\right) = 4{,}45$$

Isto é, a solução age como um tampão em torno de pH = 4,4. Se quisermos um tampão mais ácido próximo desse valor, adicionamos mais ácido; para um tampão mais básico, podemos adicionar mais sal (o qual fornece a base conjugada) ou alguma base forte, tal como NaOH, para neutralizar um pouco do ácido e produzir mais base conjugada.

AUTOTESTE **11.2A** Calcule o pH da solução-tampão de $NH_4Cl(aq)$ 0,040 M e de $NH_3(aq)$ 0,030 M.

[***Resposta***: 9,1]

AUTOTESTE **11.2B** Calcule o pH de uma solução-tampão de $HNO_2(aq)$ 0,15 M e de $NaNO_2(aq)$ 0,20 M.

EXEMPLO 11.3 Selecionando a composição para uma solução-tampão com um dado pH

Calcule a razão das molaridades dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- requeridos para obter um tampão a pH = 9,50. O pK_{a2} de H_2CO_3 é 10,25.

ESTRATÉGIA Podemos, em dado ponto, nos encontrar fazendo um grande número de cálculos de tampões em um curto período de tempo. Assim, neste segundo exemplo para variedade e brevidade, vamos calcular o pH de um tampão HA/A⁻ da equação Henderson-Hasselbalch, Eq. 1. Para usar essa equação, identificamos o ácido e a base, e a rearranjamos para encontrar a razão de concentração desejada.

SOLUÇÃO O ácido é HCO_3^- e sua base conjugada é CO_3^{2-}. Conseqüentemente,

$$\log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) = pH - pK_a = 9{,}50 - 10{,}25 = -0{,}75$$

O antilogaritmo de – 0,75 é 0,18, a razão de molaridades é então

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 0{,}18$$

Portanto, a solução agirá como um tampão com o pH próximo a 9,50 caso seja preparado misturando-se os solutos em uma razão 0,18 mol CO_3^{2-} para 1,0 mol HCO_3^-.

AUTOTESTE **11.3A** Calcule a razão das molaridades de íons acetato e ácido acético necessária para tamponar uma solução a pH = 5,25. O pK_a de CH_3COOH é 4,75.

[***Resposta***: 3,2 :1]

AUTOTESTE **11.3B** Calcule a razão das molaridades de íons benzoato e ácido benzóico (C_6H_5COOH) necessária para tamponar uma solução a pH = 3,5. O pK_a do C_6H_5COOH é 4,19.

Os tampões são geralmente preparados com concentrações iguais do ácido e da base conjugada. Nessas soluções, o termo em parênteses na Eq. 1 é igual a 1; e porque log 1 = 0, segue que, para tais soluções,

$$\text{Quando [ácido] = [base], pH} = pK_a \qquad \textbf{(2)}$$

Esse simples resultado torna fácil a escolha inicial de um tampão: simplesmente selecionamos um ácido que tenha um pK_a igual ao pH que requeremos e preparamos uma solução equimolar com sua base conjugada. Duas espécies são **equimolares** se elas têm a mesma concentração molar. O mesmo procedimento usado para tampões ácidos pode ser usado para tampões básicos, mas devemos lembrar que o ácido nesse caso é fornecido pelo sal, a base conjugada é a própria base, e que o pK_a é aquele do ácido conjugado (e por isso relacionado com o pK_b da base por $pK_a + pK_b = pK_w$). As misturas nas quais o sal e o ácido (ou a base) não apresentem molaridades iguais — como aquelas consideradas nos exemplos — são também tampões, mas elas podem ser menos eficientes do que aquelas nas quais as molaridades são aproximadamente iguais. Especificamente,

Para preparar um *tampão ácido*, selecionamos um ácido fraco (HA) com um pK_a próximo ao pH desejado e adicionamos sua base conjugada (A^-) na forma de um sal.

Para preparar um *tampão básico*, selecionamos uma base fraca (B) com um pK_a próximo ao pH desejado e adicionamos seu ácido conjugado (BH^+) na forma de um sal.

Em qualquer um dos casos, o pH desejado é então atingido ajustando-se as molaridades relativas do ácido e da base conjugada. Alguns sistemas típicos de tampão estão listados na Tabela 11.1.

AUTOTESTE **11.4A** Qual dos sistemas tamponantes listados na Tabela 11.1 seria uma boa escolha para preparar um tampão com pH = 5 ± 1?

[***Resposta***: $CH_3COOH/CH_3CO_2^-$]

AUTOTESTE **11.4B** Qual dos sistemas tamponantes listados na Tabela 11.1 seria uma boa escolha para preparar um tampão com pH = 10 ± 1?

A composição do plasma sangüíneo, com a concentração de íons HCO_3^- em torno de 20 vezes a concentração de H_2CO_3, parece estar fora da faixa de ótima tamponação. Entretanto, os principais produtos de sobra das células vivas são os ácidos carboxílicos, tais como o ácido lático. O plasma, com sua concentração relativamente alta de íons HCO_3^-, pode absorver um aumento significativo de íons hidrogênio desses ácidos carboxílicos. A grande proporção de HCO_3^- também nos ajuda a suportar distúrbios que levam ao excesso de ácido, tais como doenças e choque devido a queimaduras (Quadro 11.1).

Soluções-tampão comercialmente disponíveis podem ser compradas para qualquer pH desejado. Por exemplo, pHmetros são normalmente calibrados usando-se uma solução de Na_2HPO_4(aq) 0,025 M e KH_2PO_4(aq) 0,025 M, a qual tem pH = 6,87 a 25°C. O método demonstrado no Exemplo 11.2 daria pH = 7,2 para essa solução. Entretanto, porque esses cálculos usam molaridades e não atividades, interações íon-íon são ignoradas, assim os valores calculados são apenas aproximados.

O pH de uma solução-tampão é próximo ao pK_a do componente ácido fraco quando o ácido e a base têm concentrações semelhantes.

TABELA 11.1 Sistemas tamponantes típicos

Composição	pK_a
Tampões ácidos	
$CH_3COOH/CH_3CO_2^-$	4,75
HNO_2/NO_2^-	3,37
$HClO_2/ClO_2^-$	2,00
Tampões básicos	
NH_4^+/NH_3	9,25
$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	9,81
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,21

11.4 A capacidade tamponante

Exatamente como uma esponja pode absorver apenas uma certa quantidade de água, um tampão também pode saturar o seu poder tamponante. Suas fontes e seus sumidouros de prótons se esgotam se ácidos ou bases muito fortes são adicionadas à solução. A **capacidade tamponante** é a quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada antes que o tampão perca sua habilidade de resistir à mudança em pH. Um tampão com uma alta capacidade pode manter sua ação tamponante por mais tempo do que um tampão com uma pequena capacidade. O tampão é consumido quando a maioria da base fraca for convertida a ácido ou quando a maioria do ácido fraco for convertido a base.

EXEMPLO 11.4 Calculando a variação de pH quando o ácido ou a base é adicionada a uma solução-tampão

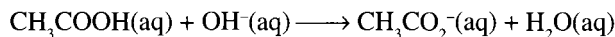
Suponha que foi dissolvida 1,2 g de hidróxido de sódio (0,030 mol NaOH) em 500 mL da solução-tampão descrita no Exemplo 11.2. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH. Considere o volume da solução constante.

ESTRATÉGIA Uma vez que sabemos as concentrações molares do ácido e sua base conjugada, podemos rearranjar a expressão para K_a para obtermos o pH da solução. Os 0,030 mols de OH^- que são adicionados à solução-tampão reagem com o ácido do sistema tamponante, CH_3COOH, portanto diminuindo sua quantidade em 0,030 mols e aumentando a quantidade de sua base conjugada, $CH_3CO_2^-$, em 0,030 mols. Não existe mudança significativa no volume da solução.

SOLUÇÃO O número de mols do ácido CH_3COOH inicialmente na solução (dos dados no Exemplo 11.2) é

$$\text{Mols de } CH_3COOH = (0{,}500 \text{ L}) \times (0{,}080 \text{ mol·L}^{-1}) = 0{,}040 \text{ mol}$$

O hidróxido de sódio adicionado reage com o ácido acético:

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(aq)$$

A quantidade de CH_3COOH que reage é

$$0{,}030 \text{ mol } OH^- \times \frac{1 \text{ mol } CH_3COOH}{1 \text{ mol } OH^-} = 0{,}030 \text{ mol } CH_3COOH$$

Portanto, a quantidade de CH_3COOH remanescente é 0,040 – 0,030 mol = 0,010 mol. A molaridade resultante de CH_3COOH é

$$\text{Molaridade de } CH_3COOH = \frac{0{,}010 \text{ mol}}{0{,}500 \text{ L}} = 0{,}020 \text{ mol·L}^{-1}$$

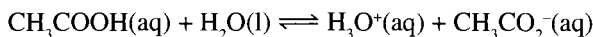
Similarmente, o número de mols inicial da base $CH_3CO_2^-$ nos 500 mL de solução (usando dados do Exemplo 11.2) é

$$\text{Mols de } CH_3CO_2^- = (0{,}500 \text{ L}) \times (0{,}040 \text{ mol·L}^{-1}) = 0{,}020 \text{ mol}$$

Os 0,030 mols de OH^- adicionados reagem com 0,030 mols de CH_3COOH e aumenta a quantidade de $CH_3CO_2^-$ para (0,020 + 0,030) mol = 0,050 mol. Assim a molaridade da base $CH_3CO_2^-$ é aumentada para

$$\text{Molaridade de } CH_3CO_2^- = \frac{0{,}050 \text{ mol}}{0{,}050 \text{ L}} = 0{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

O equilíbrio de transferência de próton é

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

QUADRO 11.1 O QUE ISSO TEM A VER COM... PERMANECER VIVO?*

Tampões fisiológicos

Sistemas tamponantes são tão vitais à existência dos organismos vivos que a ameaça mais imediata à sobrevivência de uma pessoa com ferimentos graves ou queimaduras é a mudança no pH do sangue. Um dos primeiros passos de um paramédico é, portanto, administrar fluidos intravenosos.

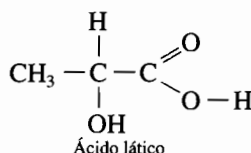
Processos metabólicos normalmente mantêm o pH do sangue humano dentro de uma pequeno intervalo (7,35–7,45). Para controlar o pH do sangue, o corpo usa inicialmente o sistema iônico ácido carbônico/hidrogenocarbonato (bicarbonato). A razão normal de HCO_3^- e H_2CO_3 no sangue é 20:1, com a maioria do ácido carbônico na forma de CO_2 dissolvido. Quando a concentração de HCO_3^- aumenta muito em relação àquela de H_2CO_3, o pH do sangue sobe. Se o pH sobe acima da faixa normal, a condição é chamada *alcalose*. Inversamente, o pH do sangue decresce quando a razão decresce; e quando o pH do sangue está abaixo da faixa normal, a condição é chamada *acidose*. Essas condições são vitais e podem resultar em morte em questão de minutos.

As concentrações de ácido carbônico e hidrogenocarbonato no sangue são controladas por mecanismos independentes. A concentração de ácido carbônico é controlada pela respiração: à medida que expiramos, esvaziamos o nosso sistema de CO_2, e com isso esvaziamos o de H_2CO_3 também. Essa diminuição em concentração ácida aumenta o pH do sangue. Respirando mais rápido e mais profundamente, aumentamos a quantidade de CO_2 exalado e assim a concentração de ácido carbônico no sangue decresce e o pH do sangue aumenta. A concentração do íon hidrogenocarbonato é controlada pela taxa de excreção na urina.

A *acidose respiratória* ocorre quando a respiração reduzida aumenta a concentração de CO_2 no sangue. Asma, pneumonia, enfisema ou inalação de fumaça podem causar acidose respiratória. Assim como pode ocorrer com qualquer condição que reduza a taxa de respiração de uma pessoa. A acidose respiratória é geralmente tratada com um ventilador mecânico para ajudar na respiração da vítima. A exalação melhorada aumenta a excreção de CO_2 e aumenta o pH do sangue. Em muitos casos de asma, produtos químicos podem também facilitar a respiração abrindo as passagens comprimidas dos brônquios.

Acidose metabólica é causada pela liberação excessiva de ácido láctico e outros produtos ácidos do metabolismo na corrente sangüínea.

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-C(=O)-O-H$$

Ácido lático

Esses ácidos entram na corrente sangüínea, reagem com o íon hidrogenocarbonato para produzir H_2CO_3 e mudar a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 a um valor menor. Exercícios pesados, diabete e jejum podem produzir acidose metabólica. A reação normal do corpo é aumentar a taxa de respiração para eliminar um pouco do CO_2. Assim, ofegamos intensamente quando corremos montanha acima.

Como na obtenção da equação de Henderson-Hasselbalch, podemos escrever

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}\right) \approx 4,75 + \log\left(\frac{0,10}{0,020}\right) = 5,45$$

ou em torno de 5,4. Isto é, o pH da solução muda de aproximadamente 4,4 para algo em torno de 5,4. A pequena mudança é o resultado da ação tamponante. Se a solução contivesse originalmente HCl em pH 4,4, a adição de NaOH teria aumentado o pH para 12,8.

AUTOTESTE **11.5A** Suponha que 0,0100 mol de HCl(g) seja dissolvido em 500 mL da solução-tampão do Exemplo 11.2. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH.

[***Resposta***: 4,05, um decréscimo de 0,40]

AUTOTESTE **11.5B** Suponha que 0,0200 mol de NaOH(s) seja dissolvido em 300 mL da solução-tampão do Exemplo 11.2. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH.

Um tampão concentrado tem uma capacidade maior do que o mesmo volume de um tampão mais diluído.

Genericamente falando, o que se encontra experimentalmente é que um tampão apresenta alta capacidade quando a quantidade da base presente está em torno de 10% ou mais da quantidade do ácido. A base é consumida rapidamente quando um ácido forte é adicionado. Similarmente, um tampão tem uma alta capacidade quando a quantidade do ácido presente é em torno de 10% ou mais da quantidade da base, porque o ácido é consumido rapidamente à medida que uma base forte é adicionada.

Pacientes que sofrem ferimentos traumáticos devem receber uma solução intravenosa imediata para combater os sintomas de choque e ajudar a manter o pH do sangue.

Acidose metabólica pode também ocorrer quando uma pessoa está gravemente queimada. O plasma sangüíneo vaza do sistema circulatório para a área afetada, produzindo edema (inchaço) e reduzindo o volume de sangue. Se a área queimada é grande, essa perda de sangue pode ser suficiente para reduzir o seu fluxo e o fornecimento de oxigênio para todos os tecidos do corpo. A falta de oxigênio, por sua vez, leva os tecidos a produzirem uma quantidade excessiva de ácido lático causando acidose metabólica. Para minimizar a redução do pH, a pessoa machucada respira mais forte para eliminar o excesso de CO_2. Entretanto, se o volume de sangue cai abaixo dos níveis para os quais o corpo pode compensar, ocorre um ciclo vicioso no qual o fluxo de sangue decresce ainda mais, a pressão do sangue cai, a excreção de CO_2 diminui e a acidose se torna mais grave. Pessoas nesse estado são ditas estar em *choque* e morrerão se não forem tratadas imediatamente.

Os perigos de choque são evitados ou tratados por infusão intravenosa de grandes volumes de uma solução contendo sal, geralmente uma conhecida como *solução de Ringer lactada*. O líquido adicionado aumenta o volume e o fluxo de sangue, o que melhora a distribuição do oxigênio. A razão $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$, então, aumenta em direção à normalidade permitindo, assim, que a pessoa gravemente machucada sobreviva.

A *alcalose respiratória* é o aumento do pH associado com respiração excessiva. A hiperventilação, a qual pode ser proveniente de ansiedade ou de febre alta, é uma causa comum. O corpo pode controlar o pH do sangue em um indivíduo hiperventilado provocando desmaio, resultando em uma respiração mais lenta. Uma intervenção que pode evitar o desmaio é fazer com que a pessoa hiperventilada respire dentro de um saco de papel, o que permite que uma grande parte do CO_2 expirado seja inspirado de volta.

A *alcalose metabólica* é o aumento do pH resultante de doença ou de ingestão química. Vomitar repetidamente ou usar diuréticos em excesso podem causar alcalose metabólica. Mais uma vez o corpo compensa, desta vez pela redução da taxa de respiração.

*Esse quadro é uma adaptação de uma contribuição de B. A. Pruitt, M.D., e A.D. Mason, M.D., do U.S. Army of Surgical Research.

Esses números podem ser usados para expressar a faixa da ação do tampão em termos do pH da solução. A equação de Henderson-Hasselbalch nos mostra que quando o ácido é 10 vezes mais abundante do que a base ([HA] = 10[A⁻]), o pH da solução é

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{10[\mathrm{A}^-]}\right) = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{1}{10}\right) = \mathrm{p}K_a - 1 \qquad \textbf{(3a)}$$

Da mesma maneira, quando a base é 10 vezes mais abundante do que o ácido ([A⁻] = 10 [HA]), o pH é

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{10[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{HA}]}\right) = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{1}{10}\right) = \mathrm{p}K_a + 1 \qquad \textbf{(3b)}$$

Vemos que a faixa de concentração, experimentalmente determinada, converte-se em uma faixa de pH ± 1. Isto é, o tampão age efetivamente dentro de uma faixa de ± 1 unidade de pK_a (Fig. 11.3).

Uma solução-tampão é efetiva na faixa de pK_a ± 1.

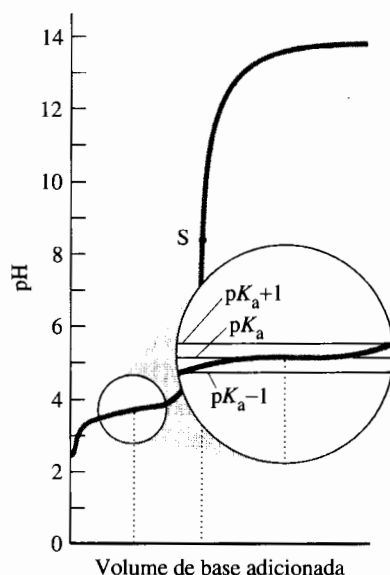



FIGURA 11.3 Quando um ácido e uma base conjugada estão presentes em concentrações semelhantes, o pH muda muito pouco à medida que mais base forte (ou ácido forte) é adicionada. Como mostrado no detalhe, o pH está entre $pK_a \pm 1$ para uma grande faixa de concentrações.

Titulações

Titulação é uma das técnicas universais de química e é geralmente usada para determinar a concentração de um soluto. Podem ser **titulações ácido-base**, na qual um ácido reage com uma base, ou **titulações redox**, na qual a reação é entre um agente redutor e um agente oxidante. Aqui nos concentraremos em titulações ácido-base. A técnica é usada em laboratórios de pesquisa, hospitais e indústrias para determinar as quantidades de ácido e base em soluções. É também usada em laboratórios forenses e para monitoramento ambiental.

Como vimos na Seção L, a titulação envolve adicionar uma solução chamada *titulante*, por meio de uma bureta, em um frasco contendo a amostra, chamada de *analito*. Por exemplo, imagine um químico ambiental estudando um lago, no qual peixes estão morrendo; ele precisa saber a concentração de ácido na água. Uma amostra de água do lago seria o analito e uma solução básica de concentração conhecida seria o titulante. No ponto estequiométrico, o número de mols de OH^- (ou H_3O^+) adicionados como titulante é igual ao número de mols de H_3O^+ (ou OH^-) inicialmente presente no analito. O sucesso da técnica depende da nossa habilidade em detectar esse ponto. Este capítulo nos ajuda a entender como o pH sinaliza o ponto estequiométrico e a selecionar o indicador apropriado.

◀◀ Vimos, na Seção L, que o ponto estequiométrico ainda é muitas vezes chamado de ponto de equivalência.

11.5 As titulações ácido forte-base forte

Um gráfico do pH da solução do analito em função do volume do titulante adicionado durante a titulação é chamado de **curva de pH** (Fig. 11.4). A forma da curva de pH na ilustração é típica de titulações nas quais um ácido forte é adicionado a uma base forte. Inicialmente, o pH cai lentamente. Então, no ponto estequiométrico, existe um decréscimo repentino de pH passando pelo valor 7. Nesse ponto, um indicador muda de cor ou um titulador automático responde eletronicamente à rápida mudança de pH. As titulações terminam, tipicamente, nesse ponto. Entretanto, quando se constrói uma curva de pH, é comum — simplesmente porque é instrutivo, e não porque é o que os químicos geralmente fazem na prática — ver o que acontece com o pH à medida que mais titulante é adicionado. Descobrimos que o pH cai lentamente na direção do valor do ácido à medida que a diluição pela solução original do analito se torna menos e menos importante.

A Figura 11.5 mostra uma curva de pH para uma titulação na qual o analito é um ácido forte e o titulante é uma base forte. Essa curva é a imagem especular da curva para a titulação de uma base forte com um ácido forte: o pH inicial é baixo; ele tem uma pequena elevação até um pouco antes do ponto estequiométrico, quando ele aumenta significativamente. O pH con-

FIGURA 11.4 A variação do pH durante a titulação de uma base forte, 25,00 mL de NaOH(aq) 0,250 M, com um ácido forte, HCl(aq) 0,340 M. O ponto estequiométrico ocorre em pH = 7. Os outros pontos estão explicados no texto.

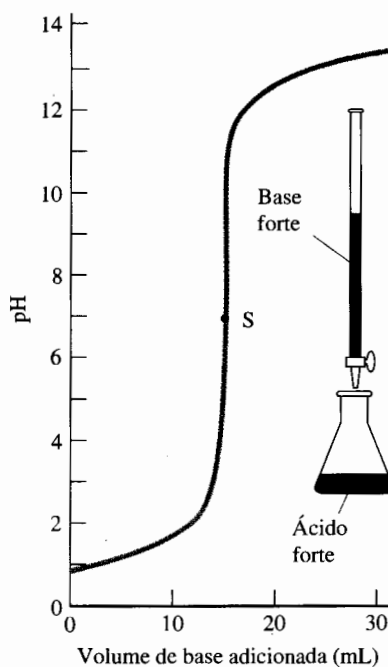



FIGURA 11.5 A variação do pH durante uma titulação típica de um ácido forte (o analito) com uma base (o titulante). O ponto estequiométrico ocorre em pH = 7.

tinua a crescer rapidamente após o ponto estequiométrico, mas então chega a um patamar devido ao excesso de base forte.

Na titulação de um ácido forte com uma base forte, ou uma base forte com um ácido forte, o pH, muda lentamente, no início, muda rapidamente passando por pH = 7 no ponto estequiométrico, e então, novamente, muda lentamente.

EXEMPLO 11.5 Calculando pontos na curva de pH para uma titulação ácido forte-base forte

Suponha que esteja sendo conduzida uma titulação na qual HCl(aq) 0,340 M é o titulante e o analito consiste, inicialmente, de 25,00 mL de NaOH(aq) 0,250 M. Qual é o pH da solução do analito após a adição de 5,00 mL do titulante?

ESTRATÉGIA Após a adição de 5,00 mL do ácido titulante, podemos esperar que o valor do pH inicial diminua. O procedimento compõe-se de uma série de passos.

Passo 1 Calcule os mols de íons H_3O^+ (se o analito é um ácido forte) ou íons OH^- (se o analito é uma base forte) na solução original do analito a partir de sua molaridade e seu volume.

Passo 2 Calcule os mols de íons OH^- (se o titulante é uma base forte) ou íons H_3O^+ (se o titulante é um ácido forte) no volume de titulante adicionado.

Passo 3 Use a reação estequiométrica para encontrar os mols dos íons H_3O^+ (ou íons OH^- se o analito é uma base forte) que permanece na solução do analito. Cada mol de íons H_3O^+ reage com 1 mol de íons OH^-, com isso, subtraia o número de mols de H_3O^+ ou íons OH^- que reagiram do número de íons iniciais de H_3O^+ ou OH^-.

Passo 4 Divida o número de mols remanescentes pelo volume total das soluções combinadas, o que fornece a molaridade de íons H_3O^+ (ou OH^- se o analito é uma base forte) na solução.

Passo 5 Calcule o logaritmo da molaridade relevante e multiplique por (−1) para encontrar o pH ou o pOH se o analito é uma base forte. Converta pOH a pH usando a relação pH + pOH = 14,00.

SOLUÇÃO ***Passo 1*** Inicialmente, o pOH do analito é pOH = –log 0,250 = 0,602, assim o pH da solução é pH = 14,00 – 0,602 = 13,40. Esse é o ponto A na Figura 11.4. A quantidade de íons OH^- inicialmente presente é

$$\text{Mols de } OH^- \text{ (da base)} = (25{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}250\ mol \cdot L^{-1}) = 6{,}25 \times 10^{-3}\ mol$$

ou 6,25 mmol (porque 1 mmol = 10^{-3} mol).

Passo 2 A quantidade de íons H_3O^+ fornecida pelo titulante é

$$\text{Mols de } H_3O^+ \text{ (do ácido)} = (5{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}340\ mol \cdot L^{-1}) = 1{,}70 \times 10^{-3}\ mol \text{ ou } 1{,}70\ mmol$$

Passo 3 Como 1 mol de NaOH ≏ 1 mol HCl, após a reação de todos os íons H_3O^+ adicionados, a quantidade de OH^- remanescente é

$$(6{,}25 - 1{,}70)\ mmol = 4{,}55\ mmol$$

Passo 4 Como o volume total da solução é agora 30,00 mL, ou 0,03000 L, a molaridade de OH^- é

$$\text{Molaridade de } OH^- = \frac{4{,}55 \times 10^{-3} mol}{0{,}03000 L} = 0{,}152\ mol \cdot L^{-1}$$

Passo 5 Portanto, pOH = – log 0,152 = 0,82, pH = 13,18, ponto B na Figura 11.4. Note que, como esperado, o pH diminuiu, porém muito pouco. Essa pequena mudança é consistente com a pouca inclinação da curva de pH no começo da titulação.

AUTOTESTE **11.6A** Qual é o pH de uma solução resultante da adição de mais 5,00 mL do titulante HCl ao analito?

[***Resposta***: 12,91, ponto C]

AUTOTESTE **11.6B** Qual é o pH da solução resultante da adição de outros 2,0 mL de titulante ao analito?

EXEMPLO 11.6 Calculando o pH depois do ponto estequiométrico de uma titulação ácido forte-base forte

Experimentalmente, sabemos que o pH muda abruptamente próximo ao ponto estequiométrico. Quanto muda o pH se atingirmos o ponto estequiométrico na titulação descrita no Exemplo 11.5 e então adicionarmos 1,00 mL extra de HCl(aq)? Avalie o pH da solução no Exemplo 11.5 nesse ponto.

ESTRATÉGIA Primeiro, encontramos o volume de titulante necessário para atingir o ponto estequiométrico. Nesse ponto, pH = 7. Após o ponto estequiométrico, a quantidade de ácido adicionado excede a quantidade de base no analito, e esperamos um pH menor do que 7. Usamos estequiometria da reação para determinar quanto do ácido adicionado permanece após a neutralização. Então, usamos o volume total de solução para encontrar a concentração molar de H_3O^+ e convertê-la a pH. Para implementar o cálculo, trabalhe através dos passos do Exemplo 11.5.

SOLUÇÃO Inicialmente, $6{,}25 \times 10^{-3}$ mol de OH^- está presente, assim o volume de HCl(aq) 0,340 M requerido para atingir o ponto estequiométrico é

$$\text{Volume de HCl} = \frac{6{,}25 \times 10^{-3} mol\ NaOH}{0{,}340\ mol\ HCl \cdot L^{-1}} \times \frac{1\ mol\ HCl}{1\ mol\ NaOH} = 0{,}0184\ L$$

ou 18,4 mL. Se outro 1,00 mL de HCl for adicionado, o volume total de ácido adicionado é 19,4 mL.

Passo 1 O número de mols de íons OH^- inicialmente presentes (do Exemplo 11.5) é 6,25 mmol.

Passo 2 Os mols de íons H_3O^+ fornecidos pela solução titulante são iguais a

$$\text{Mols de } H_3O^+ \text{ fornecidos} = (19{,}4 \times 10^{-3}\ \text{L}) \times (0{,}340\ \text{mol·L}^{-1}) = 6{,}60\ \text{mmol}$$

Mais mols de H_3O^+ foram fornecidos do que o número de mols originalmente presentes de OH^-, assim sabemos que passamos do ponto estequiométrico.

Passo 3 Após todo o OH^- ter reagido,

$$\text{Mols de } H_3O^+ \text{ remanescentes} = (6{,}60 - 6{,}25)\ \text{mmol} = 0{,}35\ \text{mmol}$$

Passo 4 Como o volume total da solução é 25,0 mL + 19,4 mL, ou 44,4 mL, o qual é 0,0444 L, a concentração molar de H_3O^+ é

$$\text{Molaridade de } H_3O^+ = \frac{3{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{0{,}0444\ \text{L}} = 7{,}9 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}$$

Passo 5 Logo,

$$\text{pH} = -\log(7{,}9 \times 10^{-3}) = 2{,}1$$

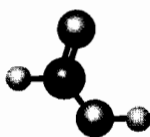
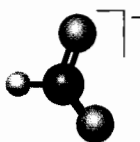
Um pH de 2,1 (ponto D na Figura 11.4) está bem abaixo do pH (de 7) no ponto estequiométrico, embora tenha sido adicionado apenas um mililitro a mais de ácido.

AUTOTESTE **11.7A** Calcule o pH da solução após a adição de 20,4 mL de titulante.
[***Resposta***: 1,82, ponto E]

AUTOTESTE **11.7B** Calcule o pH da solução após a adição de 25,0 mL de titulante.

11.6 As titulações ácido forte-base fraca e ácido fraco-base forte

As titulações são freqüentemente conduzidas em uma solução — ou o analito ou o titulante — que contém um ácido ou uma base fraca e a outra que contém uma base ou um ácido forte. Por exemplo, podemos estar interessados na concentração do ácido fórmico, um ácido fraco encontrado no veneno da formiga, e o titulamos com hidróxido de sódio. Alternadamente, podemos precisar conhecer a concentração da amônia, uma base fraca, em uma amostra de solo, e titulá-la com ácido hidroclorídrico. As Figuras 11.6 e 11.7 mostram as diferentes curvas de pH que são encontradas experimentalmente para esses dois tipos de soluções. A principal característica a ser destacada é que o ponto estequiométrico não ocorre em pH = 7. Além disso, embora o pH mude consideravelmente rápido próximo ao ponto estequiométrico, não chega a ser tão abruptamente como no caso da titulação ácido forte-base forte. Ácidos fracos não são normalmente titulados com bases fracas, porque o ponto final não é nítido.

O pH de uma solução no ponto estequiométrico de uma titulação ácido-base depende das propriedades do sal formado na reação de neutralização. No ponto estequiométrico da titulação de ácido fórmico, HCOOH (**1**), com hidróxido de sódio, a solução consiste de formiato de sódio, $NaHCO_2$, e água. O íon formiato, HCO_2^- (**2**), é uma base, e os íons Na^+ não apresentam praticamente efeito algum no pH; assim, em geral, a solução é básica, embora o ácido tenha sido completamente neutralizado.

1 Ácido fórmico, HCOOH

2 Íon formiato, HCO_2^-

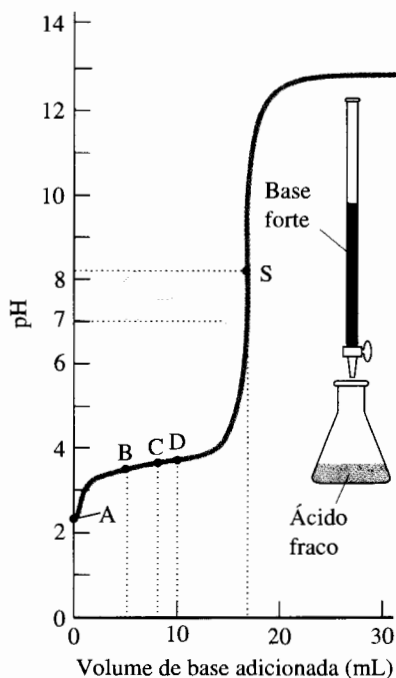



FIGURA 11.6 A curva de pH para a titulação de um ácido fraco com uma base forte: 25,00 mL de $CH_3COOH(aq)$ 0,1 M com NaOH(aq) 0,150 M. O ponto estequiométrico (S) ocorre no lado básico de pH = 7 porque o ânion $CH_3CO_2^-$ é uma base.

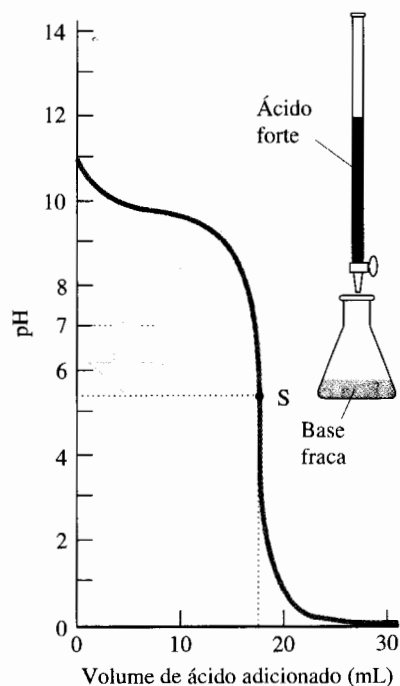



FIGURA 11.7 Uma curva típica de pH para a titulação de uma base fraca com um ácido forte. O ponto estequiométrico (S) ocorre no lado ácido de pH = 7 porque o sal formado pela reação de neutralização tem um cátion ácido.

ma regra empírica é que uma *base rte domina um ácido fraco*; assim, uma solução de um sal de uma base forte e um ácido fraco é básica.

Uma regra empírica é que um *ácido forte domina uma base fraca*; assim, a solução de um sal de um ácido forte e uma base fraca é ácida.

Como o sal tem um ânion básico, podemos esperar que o pH seja maior do que 7 no ponto estequiométrico. No ponto estequiométrico da titulação de amônia aquosa com ácido hidroclorídrico, o soluto é cloreto de amônio. Como o NH_4^+ é um ácido, esperamos que a solução seja ácida com um pH menor do que 7. O mesmo é verdadeiro para o ponto estequiométrico da titulação de qualquer base fraca e ácido forte.

EXEMPLO 11.7 Estimando o pH no ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte

Estime o pH no ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de HCOOH(aq) 0,100 M com NaOH(aq) 0,150 M.

ESTRATÉGIA A principal espécie em solução no ponto estequiométrico é o formiato de sódio, o qual tem um ânion básico. O número de mols de íons HCO_2^- em solução no ponto estequiométrico é igual ao número de mols iniciais de HCOOH no analito, o qual podemos calcular a partir do volume inicial de solução do analito e sua molaridade. A molaridade de HCO_2^- no ponto estequiométrico é esse número de mols de íons dividido pelo volume total da solução. Para encontrar o volume total, calculamos o volume de solução titulante necessário para se atingir o ponto estequiométrico e adicioná-lo ao volume inicial de analito. Nesse estágio, temos a molaridade do ânion básico. O pH da solução do sal é então calculado como descrito na Caixa de ferramentas 10.2. O K_b de HCO_2^- está relacionado com o K_a do seu ácido conjugado HCOOH por $K_a \times K_b = K_w$; K_a está listado na Tabela 10.1. Assuma que a autoprotólise da água não tem efeito significativo no pH, e então confirme essa afirmação.

SOLUÇÃO Da Tabela 10.1, $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ para o ácido fórmico; portanto, $K_b = K_w/K_a = 5,6 \times 10^{-11}$. O número de mols de HCOOH na solução inicial do analito, de volume igual a 25,00 mL ($2,500 \times 10^{-2}$ L) é

$$\text{Mols de HCOOH} = (2,500 \times 10^{-2}\ \text{L}) \times (0,100\ \text{mol·L}^{-1}) = 2,50\ \text{mmol}$$

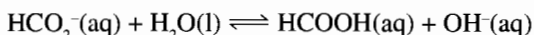
O número de mols de HCO_2^- no ponto estequiométrico é portanto 2,50 mmol. A estequiometria da reação requer 1 mol de OH^- para 1 mol de HCOOH. Assim, precisamos saber qual o volume de NaOH(aq) 0,150 M que contém esse número de mols de íons OH^-:

$$\text{Volume} = \frac{2,50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0,150\ \text{mol·L}^{-1}} = 16,7 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

ou 16,7 mL. Por essa razão, o volume total das soluções combinadas no ponto estequiométrico é (25,00 + 16,7) mL = 41,7 mL. Segue que, no ponto estequiométrico,

$$\text{Molaridade de } HCO_2^- = \frac{2,50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{41,7 \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0,0600\ \text{mol·L}^{-1}$$

Agora podemos calcular o pH da solução como descrito na Caixa de ferramentas 10.2. O equilíbrio a ser considerado é

$$HCO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCO_2^-]}$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

	Espécies		
	HCO_2^-	HCOOH	OH^-
Passo 1 Molaridade inicial	0,0600	0	0
Passo 2 Mudança em molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade de equilíbrio	$0,0600 - x$	x	x

Passo 4 Substituição dos valores do passo 3 na expressão para K_b resulta

$$5,6 \times 10^{-11} = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCO_2^-]} = \frac{x \times x}{0,0600 - x}$$

Se supomos que x é menor do que 5% de 0,0600, podemos escrever

$$5,6 \times 10^{-11} \approx \frac{x^2}{0,0600}$$

e obtemos $x \approx 1,8 \times 10^{-6}$. De acordo com o passo 3, a molaridade de OH^- é $1,8 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}, o que está em torno de 18 vezes maior do que a molaridade dos íons OH^- da autoprotólise da água ($1,0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}), assim, pode-se desconsiderar esse último valor. Podemos então escrever

$$\text{pOH} = -\log(1,8 \times 10^{-6}) = 5,74$$

e portanto

$$\text{pH} = 14,00 - 5,74 = 8,26$$

ou em torno de 8,3. Note que o pH no ponto estequiométrico é maior do que 7. O sal é básico, porque ele contém um ânion básico (íon formiato) e um cátion neutro. Contrariamente, na titulação de uma base fraca com um ácido forte, esperaríamos um pH menor do que 7 no

ponto estequiométrico, porque o sal formado terá um cátion ácido (o ácido conjugado da base fraca) e um ânion neutro.

AUTOTESTE 11.8A Calcule o pH no ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de NH_3(aq) 0,020 M com HCl(aq) 0,015 M (para NH_4^+, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$).

[***Resposta***: 5,67]

AUTOTESTE 11.8B Calcule o pH no ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de HClO(aq) 0,010 M com KOH(aq) 0,020 M. Ver Tabela 10.1 para K_a.

Note que uma maneira para se preparar um tampão ácido é neutralizar, com uma base forte, a metade da quantidade de ácido fraco presente.

Agora, considere a forma geral da curva de pH. A mudança lenta no pH em torno da metade do percurso para o ponto estequiométrico indica que a solução age como um tampão naquela região (ver Seção 11.3). No ponto do meio do percurso da titulação, [HA] = [A^-] e pH = pK_a. O patamar da curva próximo a pH = pK_a ilustra claramente a habilidade de uma solução-tampão de estabilizar o pH da solução. Além do mais, agora podemos ver como determinar pK_a: tudo que precisamos fazer é construir a curva de pH durante a titulação e então identificar o pH na metade do caminho ao ponto estequiométrico (Fig. 11.8). Para se obter o pK_b de uma base forte, encontramos pK_a da mesma maneira mas continuamos a usar pK_a + pK_b = pK_w. Os valores encontrados na Tabela 10.1 e 10.2 foram obtidos por esse método.

Já vimos como estimar o pH do analito inicial quando somente o ácido fraco ou a base fraca está presente (ponto A na Figura 11.4, por exemplo), e o pH no ponto estequiométrico (ponto S). Outros pontos correspondem a uma solução mista, de algum ácido fraco (ou base) e algum sal. Podemos portanto, usar as técnicas descritas na Caixa de ferramentas 10.2 e os Exemplos 11.1 ou 11.2 para entender o formato geral da curva (ver Exemplo 11.8).

Bem depois do ponto estequiométrico na titulação de um ácido fraco com uma base forte, o pH depende somente da concentração da base forte em excesso. Por exemplo, suponha que adicionamos vários litros de base forte de uma enorme bureta. A presença de sal — o produto da reação de neutralização — seria insignificante em relação à concentração da base em excesso. O pH seria aquele do titulante quase puro (a solução original da base).

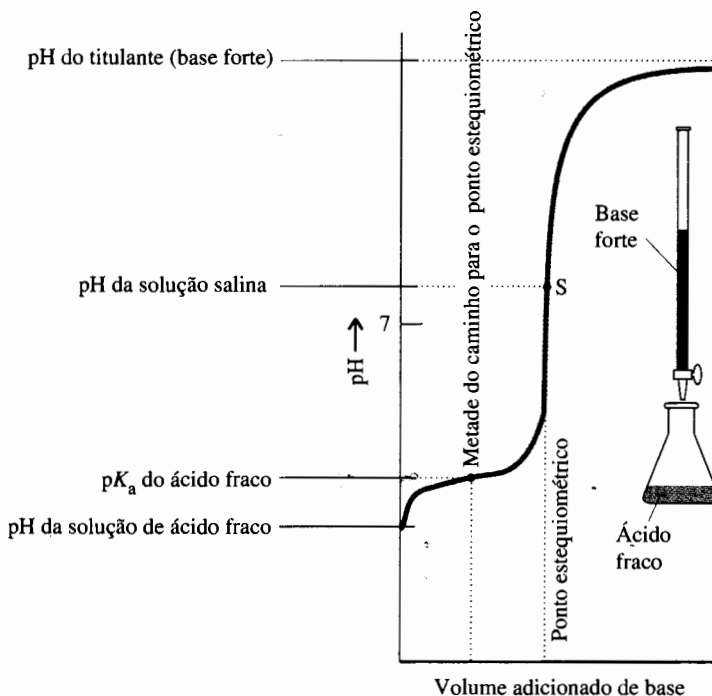



FIGURA 11.8 O pK_a de um ácido pode ser determinado fazendo-se uma titulação de um ácido fraco com uma base forte e localizando o pH da solução depois da adição da metade do volume de ácido necessário para atingir o ponto estequiométrico.

As mudanças no pH da solução durante a titulação de um ácido fraco por uma base forte estão resumidas na Fig. 11.8. Na metade do percurso ao ponto estequiométrico, o pH é igual ao pK_a do ácido. O pH é maior do que 7 no ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco e uma base forte. O pH é menor do que 7 no ponto estequiométrico da titulação de uma base fraca e um ácido forte.

EXEMPLO 11.8 Calculando o pH antes do ponto estequiométrico em uma titulação de um ácido fraco com uma base forte

Calcule o pH da solução resultante quando 5,00 mL de NaOH(aq) 0,150 M é adicionado a 25,00 mL de HCOOH(aq) 0,100 M. Use $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ para HCOOH.

ESTRATÉGIA Como descrito no Exemplo 11.5, vemos o procedimento como uma série de passos. A diferença é que devemos usar o K_a para calcular a concentração do íon H_3O^+.

Passo 1 Calcule os mols de ácido na solução original do analito a partir de sua molaridade e seu volume.

Passo 2 Calcule os mols de íons OH^- no volume de titulante adicionado.

Passo 3 Escreva a equação química para a reação entre ácido e base e use a estequiometria da reação para calcular o número de mols da base conjugada e (neste caso, íons HCO_2^-) formados pela reação do ácido com a base adicionada e os mols de ácido fraco (neste caso, HCOOH) remanescentes.

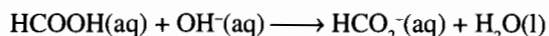
Passo 4 Encontre as molaridades das espécies em solução dividindo o número de mols pelo volume total da solução.

Passo 5 Use uma tabela de equilíbrio para encontrar a concentração do íon H_3O^+ e converter a pH. Assuma que a contribuição da autoprotólise da água ao pH é insignificante. Alternativamente, se as concentrações são altas comparadas à concentração dos íons hidrônio, a equação de Henderson-Hasselbalch pode ser usada para determinar o pH.

SOLUÇÃO ***Passo 1*** A quantidade inicial de HCOOH no analito é $(25,00 \times 10^{-3}\text{ L}) \times (0,100\text{ mol·L}^{-1}) = 2,50$ mmol HCOOH.

Passo 2 A quantidade de OH^- em 5,00 mL do titulante é $(5,00 \times 10^{-3}\text{ L}) \times (0,150\text{ mol·L}^{-1}) = 0,750$ mmol OH^-.

Passo 3 A equação química

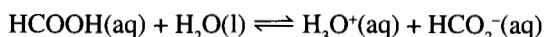
$$HCOOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HCO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

mostra que 1 mol de $OH^- \simeq$ 1 mol de HCOOH e 1 mol de $OH^- \simeq$ 1 mol HCO_2^-. Assim 0,750 mmol de íons OH^- produz 0,750 mmol de íons HCO_2^- e deixa 2,50 – 0,750 mmol = 1,75 mmol HCOOH.

Passo 4 O volume total da solução nesse estágio da titulação é (25,00 + 5,00) mL = 30,00 mL, assim as molaridades do ácido e da base conjugada são

$$\text{Molaridade de HCOOH} = \frac{1,75 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{30,00 \times 10^{-3}\,\text{L}} = 0,0583\ \text{mol·L}^{-1}$$

$$\text{Molaridade de } HCO_2^- = \frac{7,50 \times 10^{-4}\,\text{mol}}{30,00 \times 10^{-3}\,\text{L}} = 0,0250\ \text{mol·L}^{-1}$$

Passo 5 O equilíbrio de transferência de próton para HCOOH em água é

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCOOH]}$$

Da Tabela 10.1, o pK_a para o ácido fórmico é 3,75. Considerando que ocorre uma pequena mudança nas concentrações do ácido e da base devido à deprotonação do HCOOH, escrevemos

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[HCO_2^-]}{[HCOOH]}\right) \approx 3,75 + \log\left(\frac{0,0250}{0,0583}\right) = 3,38$$

Esse pH corresponde à $[H_3O^+] \approx 4,2 \times 10^{-4}$, ponto B na Figura 11.6 e, como já mencionado, a contribuição da autoprotólise é desprezível. Como esperado, o pH da solução é maior do que aquele do ácido original (2,4).

AUTOTESTE **11.9A** Calcule o pH da solução após a adição de mais 5,00 mL de NaOH(aq) 0,150 M.

[***Resposta***: 3,93, ponto D]

AUTOTESTE **11.9B** Calcule o pH da solução após a adição de ainda mais 5,00 mL de NaOH(aq) 0,150 M.

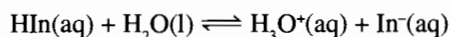
11.7 Os indicadores ácido-base

O método mais simples, confiável e rápido para se determinar o pH de uma solução e de acompanhar (monitorar) uma titulação é usar um pHmetro, o qual usa um eletrodo especial para medir a concentração de H_3O^+. Um titulador automático monitora, continuamente, o pH da solução do analito: ele usa um pHmetro fabricado sob encomenda para detectar o ponto estequiométrico respondendo à mudança rápida em pH (Fig. 11.9). Uma técnica mais simples, ainda normalmente usada, é detectar o ponto estequiométrico observando-se a mudança da cor de um indicador que foi adicionado à solução do analito. Um **indicador ácido-base** é um corante, solúvel em água, cuja cor depende do pH. A mudança rápida em pH que ocorre no ponto estequiométrico de uma titulação é, portanto, sinalizada por uma mudança rápida da cor do corante à medida que responde ao pH.

▶▶ A operação desse eletrodo é explicada na Seção 12.12.

Para entender a ação de um indicador ácido-base, precisamos saber que o corante é um ácido fraco que tem uma cor na sua forma ácida (HIn, onde In significa indicador) e outra na sua forma base conjugada (In^-). A mudança de cor resulta do efeito do próton em HIn: ele muda a estrutura da molécula de tal maneira que a absorção de luz característica do HIn é diferente daquela do In^-. Quando a concentração de HIn é muito maior do que a de In^-, a solução tem a cor da forma ácida do indicador. Quando a concentração de In^- é muito maior do que a de HIn, a solução tem a cor da forma básica do indicador.

Por ser um ácido fraco, um indicador faz parte de um equilíbrio de transferência de próton:

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq)$$

$$K_{In} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \qquad (4)$$

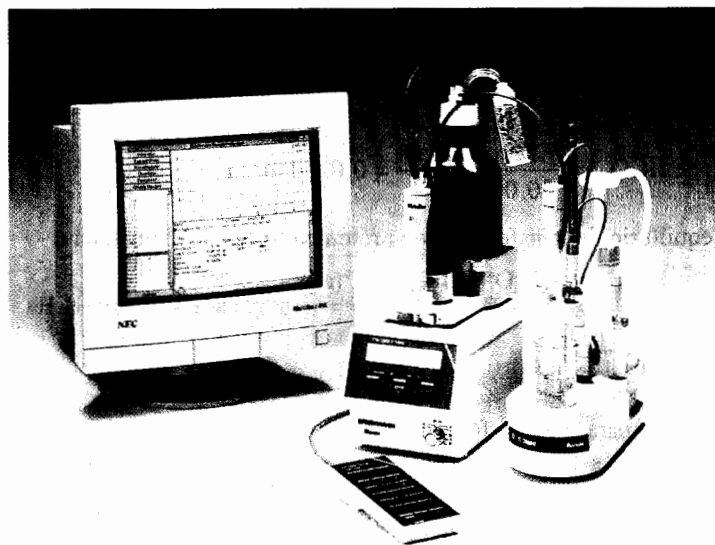



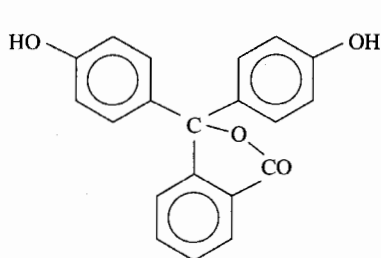
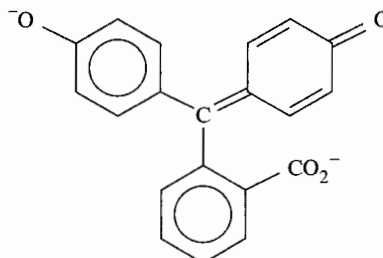
FIGURA 11.9 Um titulador automático disponível comercialmente. O ponto estequiométrico da titulação é detectado pela mudança rápida do pH que ocorre na sua vizinhança; o pH é monitorado eletricamente. À medida que a reação ocorre, a mudança de pH pode ser ilustrada graficamente, como é mostrado na tela do monitor.

O **ponto final** da titulação é aquele no qual as concentrações das formas ácidas e básicas do indicador são iguais: $[HIn] = [In^-]$. Quando substituímos essa igualdade na expressão para K_{In}, vemos que, no ponto final, $[H_3O^+] = K_{In}$. Isto é, a mudança de cor ocorre quando

$$pH = pK_{In} \qquad (5)$$

A cor começa a mudar perceptivelmente em torno de 1 unidade de pH antes do pK_{In} e é completada efetivamente em torno de 1 unidade de pH após pK_{In}. A Tabela 11.2 fornece os valores de pK_{In} para alguns indicadores comuns.

Um indicador comum é a fenolftaleína. A forma ácida dessa grande molécula orgânica (**3**) não tem cor; sua forma de base conjugada (**4**) é rosa (Fig. 11.10).

A estrutura da forma básica da fenolftaleína permite que os elétrons se delocalizem através de todos os três anéis do tipo do benzeno, e o aumento de delocalização é parte da razão para a mudança de cor. O pK_{In} da fenolftaleína é 9,4, assim o ponto final acontece em uma solução fracamente básica. A mudança de incolor para rosa é perceptível em pH = 8,2 e é completa em pH = 10. O litmus, outro indicador bem-conhecido, tem $pK_{In} = 6,5$; é vermelho para $pH < 5$ e azul para $pH > 8$.

3 Fenolftaleína
(Forma ácida, incolor)

4 Fenolftaleína
(Forma básica, rosa)

Existem muitos indicadores na natureza. Por exemplo, um único composto é responsável pela cor vermelha das papoulas e azul das centáureas azuis: o pH da seiva é diferente nas duas plantas. A cor das hortênsias também depende da acidez de sua seiva e pode ser controlada modificando-se a acidez do solo (Fig. 11.11).

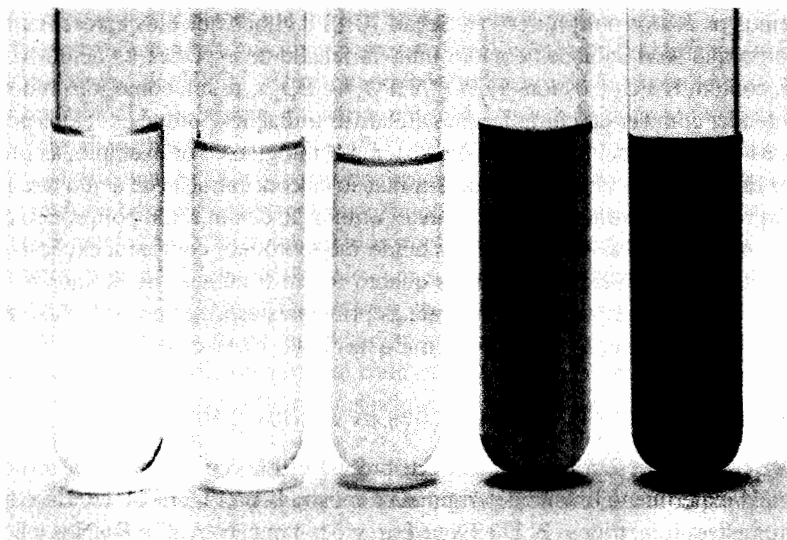



FIGURA 11.10 O ponto estequiométrico de uma titulação ácido-base pode ser detectado pela mudança de cor de um indicador. Aqui vemos as cores de soluções contendo algumas gotas de fenolftaleína em (da esquerda para a direita) pH 7,0; 8,5; 9,4 (seu ponto final); 9,8 e 12,0. No ponto final, quantidades iguais das formas ácida e base conjugada do indicador estão presentes.

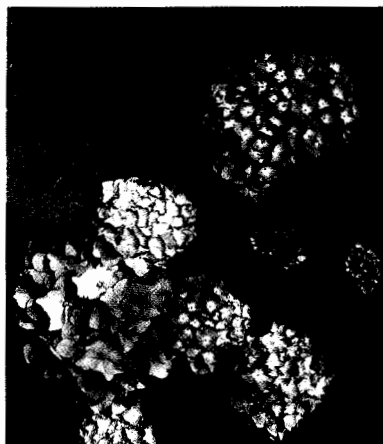



FIGURA 11.11 A cor dessas hortênsias depende da acidez do solo no qual estão se desenvolvendo; solo ácido resulta em flores azuis, solo alcalino resulta em flores rosas.

TABELA 11.2 Mudanças de cor do indicador

Indicador	Cor da forma ácida	Faixa de pH da mudança de cor	pK_{In}	Cor da forma básica
azul timol	vermelho	1,2 a 2,8	1,7	amarelo
	amarelo	8,0 a 9,6	9,0	azul
alaranjado de metila	vermelho	3,2 a 4,4	3,4	amarelo
azul de bromofenol	amarelo	3,0 a 4,6	3,9	azul
verde de bromocresol	amarelo	3,8 a 5,4	4,7	azul
vermelho de metila	vermelho	4,8 a 6,0	5,0	amarelo
litmus	vermelho	5,0 a 8,0	6,5	azul
azul de bromotimol	amarelo	6,0 a 7,6	7,1	azul
vermelho fenol	amarelo	6,6 a 8,0	7,9	vermelho
azul timol	amarelo	8,0 a 9,6	8,9	azul
fenolftaleína	incolor	8,2 a 10,0	9,4	rosa
amarelo alizarina r	amarelo	10,1 a 12,0	11,2	vermelho
alizarina	vermelho	11,0 a 12,4	11,7	violeta

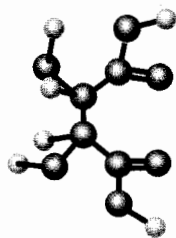
É importante selecionar um indicador com um ponto final próximo ao ponto estequiométrico de uma titulação (Fig. 11.12). Na prática, o pK_{In} do indicador deveria estar em torno de 1 unidade de pH do ponto estequiométrico da titulação:

$$pK_{In} \approx \text{pH (ponto estequiométrico)} \pm 1 \qquad (6)$$

A fenolftaleína pode ser usada em titulações com um ponto estequiométrico próximo a pH = 9, como uma titulação de um ácido fraco com uma base forte (Fig. 11.13). O alaranjado de metila muda de cor entre pH = 3,2 e pH = 4,4 e pode ser usado na titulação de uma base fraca com um ácido forte (Fig. 11.14). Idealmente, indicadores para titulações de ácido forte e base forte deveriam ter pontos finais próximos a pH 7; entretanto, em titulações de ácido forte e base forte, o pH muda rapidamente em várias unidades de pH, e até mesmo a fenolftaleína pode ser usada (ver Fig. 11.12). As faixas de pH nas quais vários indicadores podem ser usados estão incluídas na Tabela 11.2.

Indicadores ácido-base são ácidos fracos que mudam de cor próximo a pH = pK_{In}; o indicador escolhido deve ter seu ponto final próximo ao ponto estequiométrico da titulação.

Titulações de ácidos polipróticos

Conhecemos os ácidos polipróticos na Seção 10.15 e vimos que eles apresentam problemas especiais porque suas soluções contêm uma variedade de espécies. O ácido fosfórico, por exemplo, contém H_3PO_4 e os íons $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}, assim como íons hidrônio. Precisamos entender como essas complicações afetam as titulações porque os ácidos polipróticos e seus ânions têm um papel importante em sistemas biológicos. Por exemplo, as titulações são usadas na fabricação de vinho para a determinação da concentração de ácido tartárico (**5**), um ácido poliprótico encontrado no suco da uva. A titulação de um ácido poliprótico é conduzida da mesma maneira como no caso de um ácido monoprótico, com uma exceção: os pontos estequiométricos na titulação são tantos quanto forem o número de átomos de hidrogênio ácidos. Precisamos portanto, ter em mente, as principais espécies em solução em cada estágio, como descrito na Seção 10.18 e resumido nas Figs. 10.19 e 10.20.

5 Ácido tartárico, $(CH(OH)COOH)_2$

11.8 A estequiometria de titulações de ácidos polipróticos

Suponha que esteja sendo titulado ácido triprótico H_3PO_4 com uma solução de NaOH. A curva de pH experimentalmente determinada é mostrada na Figura 11.15. Note que existem três pontos estequiométricos (B, D e F) e três regiões-tampão (A, C e E). Nos cálculos de pH

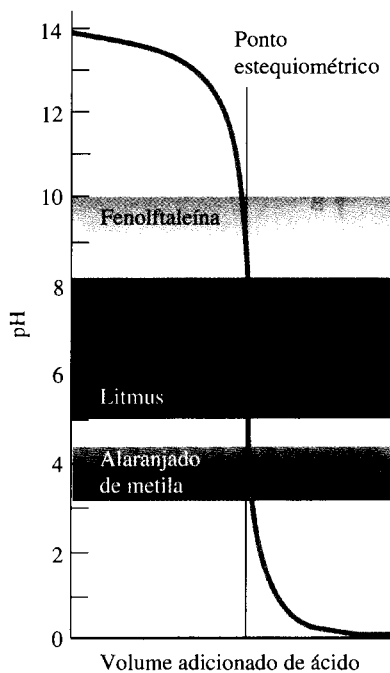



FIGURA 11.12 Idealmente, um indicador apresenta uma mudança de cor clara próximo ao ponto estequiométrico da titulação, o qual é em pH = 7 para uma titulação ácido forte-base forte. Entretanto, a mudança no pH é tão abrupta que a fenolftaleína também pode ser usada. A mudança de cor do alaranjado de metila, entretanto, daria um resultado menos exato.

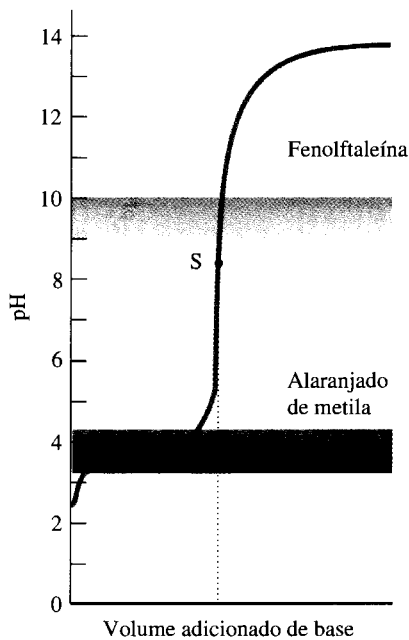



FIGURA 11.13 A fenolftaleína pode ser usada para detectar o ponto estequiométrico de uma titulação ácido fraco-base forte; porém, o alaranjado de metila daria uma indicação muito imprecisa do ponto estequiométrico. As curvas de pH estão superpostas com as cores aproximadas dos indicadores nas vizinhanças de seus pontos finais.

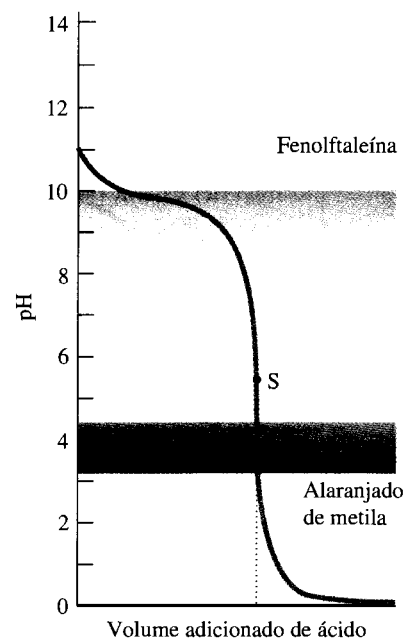



FIGURA 11.14 O alaranjado de metila pode ser usado para uma titulação base fraca-ácido forte. A fenolftaleína não seria confiável porque sua mudança de cor ocorre bem longe do ponto estequiométrico. As curvas de pH estão superpostas com as cores aproximadas dos indicadores nas vizinhanças de seus pontos finais.

para esses sistemas, assumimos que, inicialmente, à medida que adicionamos a solução do hidróxido, NaOH reage completamente com o ácido para formar a base conjugada diprótica $H_2PO_4^-$. Uma vez que todo o ácido H_3PO_4 reage com a perda de seu primeiro próton ácido, o sistema está em B e as espécies primárias em solução são a base conjugada diprótica e o íon sódio – temos uma solução de NaH_2PO_4(aq). O ponto B é o primeiro ponto estequiométrico e, para atingi-lo, precisamos fornecer um mol de base para cada mol de ácido.

À medida que continuamos a adicionar base, essa reage com o íon dihidrogenofosfato para formar sua base conjugada, HPO_4^{2-}. Uma quantidade suficiente de base nos leva ao segundo ponto estequiométrico, D. As espécies primárias em solução são o ânion monoprótico, HPO_4^{2-}, e o íon sódio, formando uma solução de Na_2HPO_4(aq). Para se atingir o segundo ponto estequiométrico, um mol adicional de base é requerido para cada mol de ácido originalmente presente. Um total de 2 mols de base para cada mol de ácido presente foram adicionados até agora.

Mais base irá reagir com o ânion monohidrogenofosfato para produzir o íon fosfato, PO_4^{3-}. Quando essa reação se completa, as espécies em solução são os íons fosfato e sódio, que formam uma solução de Na_3PO_4(aq). Para atingir esse ponto estequiométrico, devemos agregar um outro mol de base para cada mol de ácido presente (F no gráfico). Nesse ponto, um total de 3 mols de OH^- foi adicionado para cada mol de H_3PO_4. Note que o terceiro ponto estequiométrico não é tão claro quanto os dois primeiros, principalmente porque K_{a3} é comparável a K_w.

A Figura 11.16 mostra a curva de titulação de um ácido diprótico. Note que existem dois pontos estequiométricos (B e D) e que existem duas regiões-tampão (A e C). As espécies mais importantes em solução em cada ponto estão indicadas. Podemos ver que a quantidade de

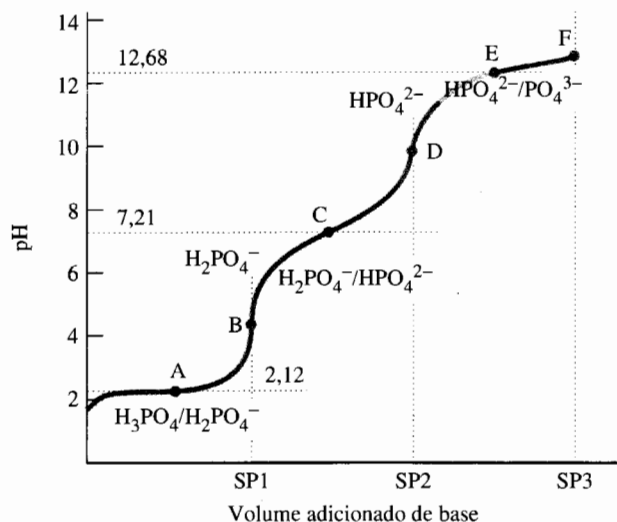



FIGURA 11.15 A variação do pH da solução do analito durante a titulação de um ácido triprótico (ácido fosfórico) e as principais espécies presentes na solução. Compare esse diagrama com a Fig. 10.20. SP1, SP2, SP3: pontos estequiométricos. Os pontos A a F estão explicados no texto.

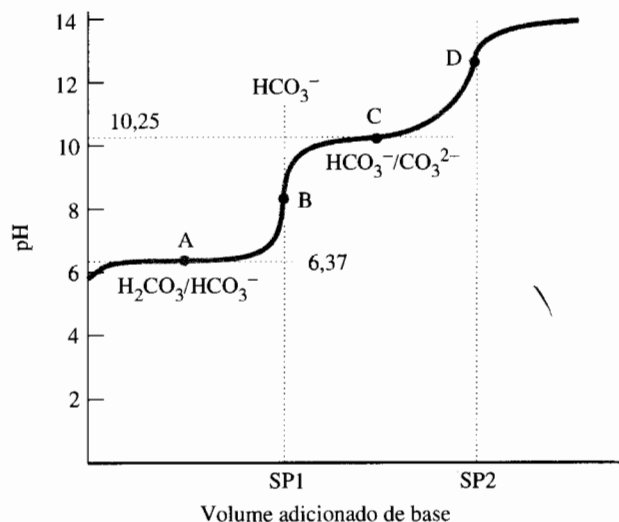



FIGURA 11.16 A variação do pH da solução do analito durante a titulação de um ácido diprótico (ácido carbônico) e as principais espécies presentes na solução. Compare esse diagrama com a Fig. 10.19. SP1, SP2: pontos estequiométricos. Os pontos A a D estão explicados no texto.

base usada para atingir o segundo ponto estequiométrico é duas vezes maior do que para o primeiro ponto estequiométrico.

A titulação de um ácido poliprótico tem um ponto estequiométrico correspondente à remoção de cada átomo de hidrogênio ácido. O produto em cada ponto estequiométrico é o sal de uma base conjugada do ácido ou um de seus ânions que contenham hidrogênio.

AUTOTESTE **11.10A** Qual o volume de NaOH(aq) 0,010 M requerido para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico e (b) o segundo ponto estequiométrico na titulação de 25,00 mL de H_2SO_3(aq) 0,010 M?

[***Resposta***: (a) 25 mL; (b) 50 mL]

AUTOTESTE **11.10B** Qual o volume de NaOH(aq) 0,020 M requerido para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico; e (c) o terceiro ponto estequiométrico na titulação de 30,00 mL de H_3PO_4(aq) 0,010 M?

11.9 As mudanças no pH durante a titulação

Podemos prever o pH em qualquer ponto na titulação de um ácido poliprótico com uma base forte (ver Caixa de ferramentas 11.1). Primeiro, devemos considerar a estequiometria da reação para identificar qual estágio atingimos na titulação. Segundo, temos que identificar as principais espécies do soluto naquele ponto e o equilíbrio de transferência de prótons que determina o pH. Então, fazemos os cálculos apropriados para a solução, referindo-se a exemplos discutidos anteriormente, se necessário. Nessa seção, veremos como descrever a solução em vários estágios da titulação; nossas conclusões estão resumidas na Tabela 11.3 e 11.4.

O pH de uma solução de um ácido poliprótico submetida a uma titulação pode ser estimado em qualquer ponto considerando as espécies primárias em solução e o equilíbrio de transferência de próton que determina o pH.

TABELA 11.3 Resumo de equilíbrios de titulações de ácidos dipróticos

Ponto	Espécies primárias	Equilíbrio de transferência de prótons
Inicial	H_2A	$H_2A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^-(aq)$
Região-tampão 1	H_2A, HA^-	$H_2A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^-(aq)$
Ponto estequiométrico 1	HA^-	$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^{2-}(aq)$
		$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2A(aq) + OH^-(aq)$
Região-tampão 2	HA^-, A^{2-}	$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^{2-}(aq)$
Ponto estequiométrico 2	A^{2-}	$A^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + HA^-(aq)$

TABELA 11.4 Resumo de equilíbrios de titulações de ácidos tripróticos

Ponto	Espécies primárias	Equilíbrio de transferência de prótons
Inicial	H_3A	$H_3A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2A^-(aq)$
Região-tampão 1	H_3A, H_2A^-	$H_3A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2A^-(aq)$
Ponto estequiométrico 1	H_2A^-	$H_2A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^{2-}(aq)$
		$H_2A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3A(aq) + OH^-(aq)$
Região-tampão 2	H_2A^-, HA^{2-}	$H_2A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^{2-}(aq)$
Ponto estequiométrico 2	HA^{2-}	$HA^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^{3-}(aq)$
		$HA^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2A^-(aq) + OH^-(aq)$
Região-tampão 3	HA^{2-}, A^{3-}	$HA^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^{3-}(aq)$
Ponto estequiométrico 3	A^{3-}	$A^{3-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + HA^{2-}(aq)$

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.1 Como prever o pH durante a titulação de um ácido poliprótico

O pH da solução de um ácido poliprótico em qualquer ponto em uma titulação pode ser previsto considerando-se as espécies presentes em cada estágio.

Solução ácida inicial A principal espécie na solução é o ácido poliprótico, H_3A para um ácido triprótico (H_3PO_4, por exemplo) e H_2A para ácido diprótico (ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, por exemplo). O equilíbrio de transferência de próton é aquele entre o ácido e a água, e o pH é determinado de acordo com a explicação dada na Caixa de ferramentas 10.1 e ilustrado no Exemplo 10.12.

Primeira região-tampão À medida que a base é adicionada ao ácido, a base conjugada do ácido é formada e acumulada em quantidades relativamente altas. A metade do caminho entre a solução de ácido pura e o primeiro ponto estequiométrico é uma região-tampão na qual o ácido e sua base conjugada (H_3PO_4 e $H_2PO_4^-$, ou $H_2C_2O_4$ e $HC_2O_4^-$, por exemplo) estão ambos presentes em quantidades apreciáveis. Eles formam um sistema-tampão para o qual prevemos o pH usando-se os procedimentos do Exemplo 11.1 ou do Exemplo 11.2. Os procedimentos dos exemplos são essencialmente os mesmos. No primeiro, trabalhamos com concentrações; no último, convertemos a logaritmos.

Primeiro ponto estequiométrico O primeiro ponto estequiométrico é atingido quando o número de mols da base adicionada se iguala ao número de mols do ácido originalmente presente. Nesse ponto, a principal espécie na solução é o sal, que consiste do cátion da base, e a base conjugada do ácido poliprótico (NaH_2PO_4 ou $NaHC_2O_4$, por exemplo). O pH é encontrado como descrito no Exemplo 10.13.

Segunda região-tampão A base adicional reage com o ânion anfiprótico ($H_2PO_4^-$ ou $HC_2O_4^-$) para produzir a base conjugada daquele ânion (HPO_4^{2-} ou $C_2O_4^{2-}$, por exemplo) em concentração suficiente para formar uma segunda região-tampão (consistindo, por exemplo, de $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}, ou $HC_2O_4^-$ e $C_2O_4^{2-}$, respectivamente). Esse sistema é também tratado pelos procedimentos dos Exemplos 11.1 e 11.2, usando-se a constante de acidez K_{a2}.

Segundo ponto estequiométrico O segundo ponto estequiométrico é atingido quando o número de mols de base adicionada se iguala a duas vezes o número de mols do ácido originalmente presente. Neste ponto, a principal espécie na solução é um sal, que consiste do cátion da base, e a base conjugada do ânion anfiprótico (Na_2HPO_4 ou $Na_2C_2O_4$, por exemplo). Para um ácido triprótico, o ânion formado (HPO_4^{2-}, por exemplo) é também anfiprótico e o pH é encontrado como descrito no Exemplo 10.13. Para um ácido diprótico, este ânion ($C_2O_4^{2-}$, por exemplo) não é anfiprótico, e o pH é determinado pelo procedimento encontrado na Caixa de ferramentas 10.2 e o Exemplo 10.8, usando-se K_{a2} nos cálculos.

Terceira região-tampão Se o ácido é triprótico, uma terceira região-tampão é encontrada entre o ânion com apenas um átomo de H e aquele sem nenhum (entre HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}). Este sistema é tratado pelos procedimentos dos Exemplos 11.1 e 11.2, usando-se a constante de acidez K_{a3}.

Terceiro ponto estequiométrico Quando o número de mols da base adicionada se iguala a três vezes o número de mols do

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.1 Como prever o pH durante a titulação de um ácido poliprótico (*continuação*)

ácido triprótico originalmente presente, o terceiro ponto estequiométrico é atingido. Neste ponto, a principal espécie na solução é o sal, que consiste do cátion da base e o ânion sem átomos de H (Na_3PO_4, por exemplo). O pH desta solução é determinado usando-se o procedimento encontrado na Caixa de ferramentas 10.2 e o Exemplo 10.8, sem esquecer de usar K_{a3} nos cálculos.

EXEMPLO 11.9 Estimando o pH durante a titulação de um ácido poliprótico

Uma amostra de H_3PO_4(aq) 0,0100 M de volume 10,00 mL foi titulada com NaOH(aq) 0,0100 M. Estime o pH após a adição dos seguintes volumes de solução de NaOH: (a) nenhum; (b) 10,00 mL; (c) 26,00 mL.

ESTRATÉGIA É útil começar calculando-se o volume da base requerida para atingir cada ponto estequiométrico. Em cada caso, assumimos que a reação entre o ácido e a base adicionada é completada. Usamos a estequiometria da reação para calcular o número de mols de ânion formado e o número de mols de ácido ou ânion anfiprótico remanescente. Então, achamos as molaridades dessas espécies na solução dividindo-se o número de mols pelo volume total da solução, como fizemos nos Exemplos 11.7 e 11.8. Em seguida, consideramos que o ponto da titulação foi atingido e identificamos as principais espécies na solução. Escrevemos a equação química para a reação entre o ácido e a base que represente o equilíbrio de transferência de próton principal na solução e calculamos o pH de acordo com o exemplo apropriado na Tabela 11.1. Use a Tabela 11.3 para um ácido triprótico. Encontre cada K_a na Tabela 10.9.

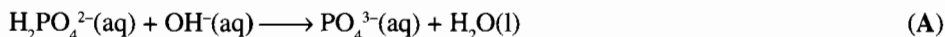
SOLUÇÃO ***Primeiro ponto estequiométrico*** Cada íon OH^- da base reage com uma molécula de H_3PO_4 até que seja totalmente consumida. Sabemos que a quantidade de H_3PO_4 no analito é $(10,00 \times 10^{-3}\ L) \times (0,0100\ mol \cdot L^{-1}) = 0,100$ mmol. Para se alcançar o primeiro ponto estequiométrico, precisamos de um número igual de mols de NaOH que está contido em

$$\frac{1,00 \times 10^{-4}\ mol}{0,0100\ mol \cdot L^{-1}} = 10,00 \times 10^{-3}\ L = 10,00\ mL$$

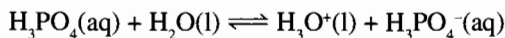
Nesse ponto, todo o ácido reagiu, deixando 0,100 mmol de $H_2PO_4^-$ na solução.

Segundo ponto estequiométrico O ânion $H_2PO_4^-$ reage com a base adicional. Como 1 mol $OH^- \simeq$ 1 mol $H_2PO_4^-$, 0,100 mmol de NaOH(aq) adicional é requerido. Pelos mesmos cálculos anteriores, o volume de base necessário para reagir com todo o $H_2PO_4^-$ e atingir o segundo ponto estequiométrico é 10,00 mL, assim um total de 20 mL de NaOH(aq) são necessários para atingir o segundo ponto estequiométrico.

Terceiro ponto estequiométrico Nesse ponto, já se formou 0,100 mmol de HPO_4^{2-}, que reage com a base:

$$H_2PO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \qquad \textbf{(A)}$$

0,100 mmol de NaOH(aq) adicional é requerido, assim outros 10,00 mL da base devem ser adicionados, para um total de 30,00 mL. Pelo volume de NaOH(aq) adicionado, podemos facilmente dizer qual estágio da titulação foi atingido. Até 10,00 mL, a solução está entre o começo e o primeiro ponto estequiométrico; para 10,00 a 20,00 mL adicionados, a solução estará entre o primeiro e o segundo ponto estequiométrico; 20,00 a 30,00 mL adicionados resultará em uma solução entre o segundo e o terceiro ponto estequiométrico. Mais do que 30,00 mL de base resultam em uma solução altamente básica, já que não existe mais ácido para reagir.

(a) Ainda não foi adicionada base alguma, portanto, nenhuma reação ocorreu. A espécie primária do soluto é o ácido fosfórico, H_3PO_4, e o equilíbrio de transferência de próton é

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(l) + H_3PO_4^-(aq)$$

Com $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$. Encontramos a concentração de H_3O^+ nessa solução no Exemplo 10.14:

$[H_3O^+] = 5,7 \times 10^{-3}$ $\quad$ $pH = -\log(5,7 \times 10^{-3}) = 2,24$

(b) Nesse ponto, 10,00 mL de NaOH(aq) 0,0100 M foi adicionado. A reação de H_3PO_4 e NaOH completou-se e atingimos o primeiro ponto estequiométrico. A espécie primária do soluto é o sal anfiprótico, NaH_2PO_4. Para encontrar o pH, usamos a Eq. 23 da Seção 10.16, como descrito no Exemplo 10.13, $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$. Da Tabela 10.9, vemos que $pK_{a1} = 2,12$ e $pK_{a2} = 7,21$, assim

$$pH = \tfrac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,66$$

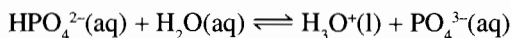
(c) Nesse ponto, 26,00 mL de NaOH(aq) 0,0100 M foram adicionados, os quais colocam a solução entre o segundo e o terceiro ponto estequiométrico. A quantidade inicial de H_3PO_4 no analito foi $(10,00 \times 10^{-3}\text{ L}) \times (0,0100\text{ mol·L}^{-1}) = 0,100$ mmol. A quantidade de NaOH adicionada é $(26,00 \times 10^{-3}\text{ L}) \times (0,0100\text{ mol·L}^{-1}) = 0,260$ mmol. A quantidade de HPO_4^{2-} formada é igual à quantidade de H_3PO_4 no analito, a qual é 0,100 mmol. Sobraram $0,260 - (2 \times 0,100)$ mmol = 0,060 mmol de NaOH para continuar reagindo, desta vez com o HPO_4^{2-} formado, como na reação A. Todo o NaOH remanescente reage, assim 0,060 mmol de PO_4^{3-}(aq) é formado e 0,100 – 0,060 mmol = 0,040 mmol de HPO_4^{2-} permanece sem reagir. O volume total da solução é agora 10,00 mL (solução do analito) + 26,00 mL (base adicionada) = 36,00 mL. A concentração de HPO_4^{2-} é

$$\frac{4,0 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{0,03600\,\text{L}} = 1,1 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$$

Similarmente, a concentração de PO_4^{3-} é

$$\frac{6,0 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{0,03600\,\text{L}} = 1,7 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$$

Como estamos entre os pontos estequiométricos com concentrações apreciáveis de ambos HPO_4^{2-} e sua base conjugada, estamos em uma região-tampão. O equilíbrio de transferência de próton a estudar é

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(l) + PO_4^{3-}(aq)$$

Como mostrado no Exemplo 11.2, o pH nessa região pode ser determinado por

$$pH = pK_{a3} + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right)$$

Da Tabela 10.9, o valor de pK_{a3} é 12,68. Podemos assumir que a reação de qualquer ânion com água não mudará sua concentração significativamente. Por isso, podemos substituir as concentrações calculadas anteriormente:

$$pH = 12,68 + \log\left(\frac{1,7 \times 10^{-3}}{1,1 \times 10^{-3}}\right) = 12,87$$

O pH é um pouco maior do que seria se as concentrações do ácido e da base conjugada fossem iguais.

AUTOTESTE **11.11A** Uma amostra de 20 mL de H_2S(aq) 0,100 M foi titulada com NaOH(aq) 0,300 M. Estime o pH e descreva o estágio da titulação depois da adição dos seguintes volumes de solução de NaOH: (a) 5,00 mL; (b) 13,34 mL.

[***Resposta***: (a) primeira região-tampão, 7,37; (b) segundo ponto estequiométrico, 13,05]

AUTOTESTE **11.11B** Uma amostra de 25 mL H_3PO_4(aq) 0,200 M foi titulada com NaOH(aq) 0,100 M. Estime o pH após a adição dos seguintes volumes de solução de NaOH: (a) 70,00 mL; (b) 100,00 mL.

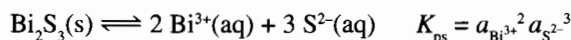
Equilíbrios de solubilidade

Até aqui, nos centramos apenas nos equilíbrios aquosos envolvendo transferência de prótons. Agora, devemos ver como os mesmos princípios podem ser aplicados ao equilíbrio que existe entre um sal sólido e seus íons dissolvidos em uma solução saturada. Veremos que podemos usar argumentos e cálculos de equilíbrio para prever a solubilidade de um sal e controlar a formação de precipitado. Estes métodos são usados no laboratório para separar e analisar misturas de sais. Eles também apresentam aplicações práticas importantes no tratamento de águas residuais e na extração de minerais da água do mar.

11.10 O produto de solubilidade

K_{ps} é também chamado de *constante do produto de solubilidade* ou simplesmente de *constante de solubilidade*.

A constante de equilíbrio para um equilíbrio de solubilidade entre um sólido e sua forma dissolvida é chamado de **produto de solubilidade**, K_{ps}, do soluto. Por exemplo, o produto de solubilidade para sulfeto de bismuto, Bi_2S_3, é definido como

$$Bi_2S_3(s) \rightleftharpoons 2\,Bi^{3+}(aq) + 3\,S^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = a_{Bi^{3+}}{}^2 a_{S^{2-}}{}^3$$

Como as concentrações de íons em uma solução de um sal pouco solúvel são pequenas, podemos aproximar K_{ps} da seguinte forma

$$K_{ps} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

O Bi_2S_3 sólido não aparece na expressão para K_{ps} porque é um sólido puro e sua atividade é 1 (Seção 9.4). Um produto de solubilidade é usado da mesma maneira como qualquer outra constante de equilíbrio. Entretanto, como interações íon-íon em eletrólitos concentrados podem complicar sua interpretação, o produto de solubilidade é geralmente significativo apenas para sais pouco solúveis. Outra complicação que surge quando lidamos com compostos quase

TABELA 11.5 Produtos de solubilidade a 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	$1{,}0 \times 10^{-33}$
Sulfeto de antimônio	Sb_2S_3	$1{,}7 \times 10^{-93}$
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$8{,}1 \times 10^{-9}$
Fluoreto de bário	BaF_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1{,}0 \times 10^{-97}$
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$8{,}7 \times 10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$4{,}0 \times 10^{-11}$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$5{,}5 \times 10^{-6}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2{,}4 \times 10^{-5}$
Iodato de crômio(III)	$Cr(IO_3)_3$	$5{,}0 \times 10^{-6}$
Brometo de cobre(I)	$CuBr$	$4{,}2 \times 10^{-8}$
Cloreto de cobre(I)	$CuCl$	$1{,}0 \times 10^{-6}$
Iodeto de cobre(I)	CuI	$5{,}1 \times 10^{-12}$
Sulfeto de cobre(I)	Cu_2S	$2{,}0 \times 10^{-47}$
Iodato de cobre(II)	$Cu(IO_3)_2$	$1{,}4 \times 10^{-7}$
Oxalato de cobre(II)	$Cu(C_2O_4)$	$2{,}9 \times 10^{-8}$
Sulfeto de cobre(II)	CuS	$1{,}3 \times 10^{-36}$
Hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$1{,}6 \times 10^{-14}$
Sulfeto de ferro(II)	FeS	$6{,}3 \times 10^{-18}$
Hidróxido de ferro(III)	$Fe(OH)_3$	$2{,}0 \times 10^{-39}$
Brometo de chumbo(II)	$PbBr_2$	$7{,}9 \times 10^{-5}$
Cloreto de chumbo(II)	$PbCl_2$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
Fluoreto de chumbo(II)	PbF_2	$3{,}7 \times 10^{-8}$
Iodato de chumbo(II)	$Pb(IO_3)_2$	$2{,}6 \times 10^{-13}$
Iodeto de chumbo(II)	PbI_2	$1{,}4 \times 10^{-8}$
Sulfato de chumbo(II)	$PbSO_4$	$1{,}6 \times 10^{-8}$
Sulfeto de chumbo(II)	PbS	$8{,}8 \times 10^{-29}$
Fosfato de amônio e magnésio	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5 \times 10^{-13}$
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-5}$
Fluoreto de magnésio	MgF_2	$6{,}4 \times 10^{-9}$
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$1{,}1 \times 10^{-11}$
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$1{,}3 \times 10^{-18}$
Iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$1{,}2 \times 10^{-28}$
Sulfeto de mercúrio(II), preto	HgS	$1{,}6 \times 10^{-52}$
Sulfeto de mercúrio(II), vermelho	HgS	$1{,}4 \times 10^{-53}$
Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$6{,}5 \times 10^{-18}$
Brometo de prata	$AgBr$	$7{,}7 \times 10^{-13}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$6{,}2 \times 10^{-12}$
Cloreto de prata	$AgCl$	$1{,}6 \times 10^{-10}$
Hidróxido de prata	$AgOH$	$1{,}5 \times 10^{-8}$
Iodeto de prata	AgI	8×10^{-7}
Sulfeto de prata	Ag_2S	$6{,}3 \times 10^{-51}$
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$2{,}0 \times 10^{-17}$
Sulfeto de zinco	ZnS	$1{,}6 \times 10^{-24}$

insolúveis é que a dissociação de íons raramente é completa, e uma solução saturada de PbI_2, por exemplo, contém quantidades substanciais de PbI^+ e PbI_2. Portanto, os cálculos quantitativos que vamos descrever em seguida são apenas estimados.

Uma das maneiras mais fáceis de se determinar K_{ps} é medir a **solubilidade molar** do composto, a molaridade do composto em uma solução saturada; porém, métodos mais avançados e mais exatos também estão disponíveis. A Tabela 11.5 fornece alguns valores experimentais. Nos cálculos seguintes, usamos s para simbolizar o valor numérico da solubilidade molar expressa em mols por litro; por exemplo, se a solubilidade molar de um composto é $6{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, escrevemos $s = 6{,}5 \times 10^{-5}$.

▶▶ Um desses métodos é eletroquímico, como descrito na Seção 12.10.

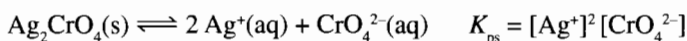
O produto de solubilidade é a constante de equilíbrio para o equilíbrio entre um sal não-dissolvido e seus íons em uma solução saturada.

EXEMPLO 11.10 Determinando o produto de solubilidade

A solubilidade molar do cromato de prata, Ag_2CrO_4, é $6{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Determine o valor de K_{ps}.

ESTRATÉGIA Primeiro, escrevemos a equação química para o equilíbrio e a expressão para o produto de solubilidade. Para avaliar K_{ps}, precisamos saber as molaridades de cada tipo de íon formado pelo sal. Podemos determiná-los pela relação entre a molaridade de cada tipo de íon e a solubilidade molar do sal. Para essa etapa, usamos a equação química para o equilíbrio e as relações estequiométricas entre as espécies. Consideramos dissociação completa.

SOLUÇÃO A equação química e a expressão para o produto de solubilidade são

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Como 2 mol $Ag^+ \simeq$ 1 mol Ag_2CrO_4 e 1 mol $CrO_4^{2-} \simeq$ 1 mol Ag_2CrO_4,

$$[Ag^+] = 2s = 2 \times (6{,}5 \times 10^{-5}) \qquad [CrO_4^{2-}] = s = 6{,}5 \times 10^{-5}$$

Conseqüentemente,

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3 = 4 \times (6{,}5 \times 10^{-5})^3 = 1{,}1 \times 10^{-12}$$

AUTOTESTE **11.12A** A solubilidade molar do iodato de chumbo(II) $Pb(IO_3)_2$, a 26°C é $4{,}0 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual é o valor da K_{ps} para iodato de chumbo(II)?

[***Resposta***: $2{,}6 \times 10^{-13}$]

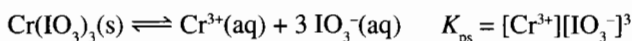
AUTOTESTE **11.12B** A solubilidade molar do brometo de prata, AgBr, a 25°C é $8{,}8 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}. Qual é o valor do K_{ps} para brometo de prata?

EXEMPLO 11.11 Estimando a solubilidade molar a partir do produto de solubilidade

De acordo com a Tabela 11.5, $K_{ps} = 5{,}0 \times 10^{-6}$ para iodato de crômio(III) em água. Estime a solubilidade molar do composto.

ESTRATÉGIA Como de costume, começamos escrevendo a equação química para o equilíbrio de solubilidade e a expressão para K_{ps}. A solubilidade molar é a molaridade de fórmulas unitárias na solução saturada. Como cada fórmula unitária produz um número conhecido de cátions e ânions em solução, podemos expressar as molaridades dos cátions e ânions em termos de s. Então, expressamos K_{ps} em termos de s e solucionamos para s. Considere dissociação completa.

SOLUÇÃO O equilíbrio de solubilidade é

$$Cr(IO_3)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\,IO_3^-(aq) \qquad K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3$$

Como 1 mol $Cr(IO_3)_3 \simeq$ 1 mol Cr^{3+} e 1 mol $Cr(IO_3)_3 \simeq$ 3 mols IO_3^-, podemos escrever $[Cr^{3+}] = s$ e $[IO_3^-] = 3s$. Segue que

$$K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$$

Essa expressão é facilmente resolvida para s:

$$s = \left(\tfrac{1}{27} K_{ps}\right)^{1/4}$$

Agora, podemos substituir o valor numérico de K_{ps}:

$$s = \left\{\tfrac{1}{27} \times \left(5{,}0 \times 10^{-6}\right)\right\}^{1/4} = 0{,}021$$

A solubilidade molar de $Cr(IO_3)_3$ é portanto, 0,021 $mol \cdot L^{-1}$.

AUTOTESTE **11.13A** O produto de solubilidade do sulfato de prata, Ag_2SO_4, é $1{,}4 \times 10^{-5}$. Estime a solubilidade molar do sal.

[***Resposta***: $1{,}5 \times 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$]

AUTOTESTE **11.13B** O produto de solubilidade de fosfato de amônio e magnésio, $MgNH_4PO_4$ é $2{,}5 \times 10^{-13}$. Estime a solubilidade molar do sal, o qual forma os íons Mg^{2+}, NH_4^+ e PO_4^{3-} em água.

11.11 O efeito do íon comum

Às vezes, temos que precipitar íons de um sal pouco solúvel. Por exemplo, íons de metais pesados, tais como o chumbo e o mercúrio, podem ser removidos das águas residuais por precipitação na forma de hidróxidos. Entretanto, como os íons estão em equilíbrio dinâmico com o sal sólido, alguns íons dos metais pesados permanecem em solução. Como podemos nos livrar dos íons remanescentes?

Podemos usar o princípio de Le Chatelier como um guia. Esse princípio nos diz que, se adicionamos um segundo sal ou ácido que forneça um dos íons — um íon comum — a uma solução saturada, então esta tenderá ao equilíbrio por diminuição da concentração dos íons adicionados. Isto é, a solubilidade do sal original decresce e ele precipita (Fig. 11.17). Podemos concluir que a adição de mais íons hidróxido à água deveria precipitar mais íons dos metais pesados. A diminuição da solubilidade causada pela presença de um íon comum é chamada de **efeito íon comum**.

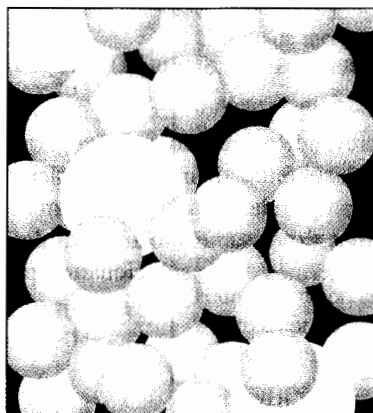
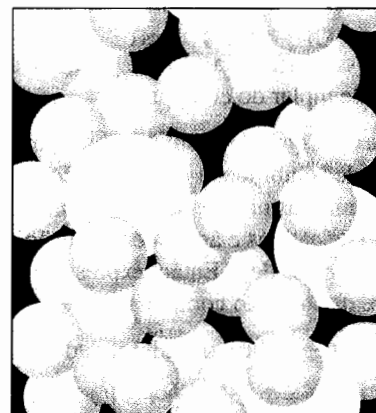
O íon hidróxido em excesso é neutralizado após a filtração dos precipitados.

Destacamos no Capítulo 9 que o princípio de Le Chatelier é apenas uma regra prática. Podemos trabalhar em direção a um entendimento mais profundo e a um entendimento quantitativo do efeito considerando as constantes de equilíbrio envolvidas. Suponha que temos uma solução saturada de cloreto de prata em água:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

(a)

(b)

FIGURA 11.17 Se a concentração de um dos íons em solução é aumentada a concentração do outro decresce para manter um valor constante de K_{ps}. (a) Os cátions (rosa) e os ânions (verde) em solução. (b) Quando mais ânions são adicionados (junto com seus íons acompanhantes que não participam, os quais não são mostrados), a concentração de cátions decresce. Em outras palavras, a solubilidade do composto original é reduzida pela presença de um íon comum.

Experimentalmente, $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$ a 25°C, e a solubilidade molar de AgCl em água é $1{,}3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Se adicionamos cloreto de sódio à solução, a concentração de íons Cl^- aumenta. Para que a constante de equilíbrio permaneça constante, a concentração de íons Ag^+ deve decrescer. Como há agora menos Ag^+ em solução, a solubilidade de AgCl é menor em solução de NaCl do que em água pura. Um efeito similar ocorre quando dois sais têm um íon em comum (Fig. 11.18).

▶▶ A remoção de um íon tem efeito oposto: serve para dissolver precipitados, como descrito nas Seções 11.14 e 11.15.

Prever, quantitativamente, a grandeza do efeito do íon comum é mais difícil. Como os íons interagem fortemente um com o outro, cálculos simples de equilíbrio raramente são válidos: as atividades de íons diferem consideravelmente de suas molaridades. Entretanto, ainda podemos ter uma idéia da dimensão do efeito do íon comum rearranjando a expressão para K_{ps} em uma equação para a concentração do íon que não seja o íon comum.

O efeito do íon comum é a redução na solubilidade de um sal pouco solúvel pela adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum com ele.

EXEMPLO 11.12 Determinando a grandeza do efeito do íon comum

Para uma dada concentração de íons Cl^-, a concentração de íons Ag^+ deve satisfazer

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

Suponha que tenhamos tentado dissolver cloreto de prata em NaCl(aq) 0,10 M, na qual $[Cl^-] = 0{,}10$. O cloreto de prata se dissolve até que a concentração de íons Ag^+ for dada por

$$[Ag^+] = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{0{,}10} = 1{,}6 \times 10^{-9}$$

A molaridade de íons Ag^+ e, por sua vez, a solubilidade de fórmulas unitárias de AgCl, aumenta apenas a $1{,}6 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}. Isso é um decréscimo de dez mil vezes da sua solubilidade em água pura.

AUTOTESTE **11.14A** Qual é a solubilidade molar aproximada de carbonato de cálcio em $CaCl_2$(aq) 0,20 M?

[*Resposta*: $4{,}4 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}]

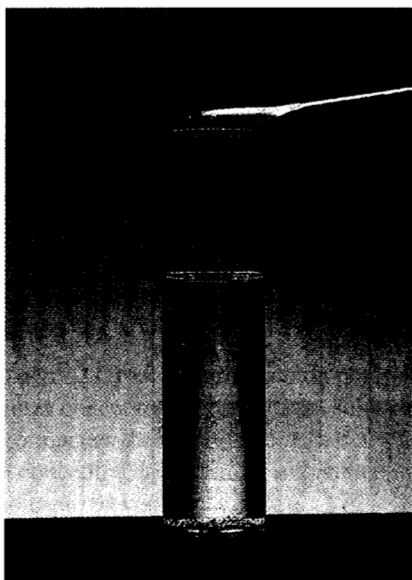



FIGURA 11.18 (a) Uma solução saturada de acetato de zinco em água. (b) Quando íons acetato são adicionados (como acetato de sódio sólido na espátula, mostrado em (a)), a solubilidade do acetato de zinco é reduzida significativamente, e o acetato de zinco precipita.

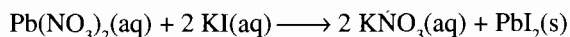
AUTOTESTE **11.14B** Qual é a solubilidade molar aproximada de brometo de prata em $CaBr_2$(aq) 0,10 M?

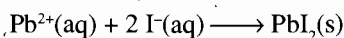
11.12 Prevendo a precipitação

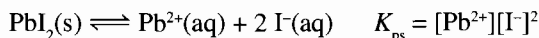
Algumas vezes é importante saber quando um precipitado começará a se formar. Por exemplo, se estamos analisando uma mistura de íons, podemos querer que apenas um tipo de íon precipite para separá-lo da mistura. Na Seção 9.6, vimos como prever a direção na qual a reação ocorreria examinando os valores relativos de Q, o quociente de reação, e K, a constante de equilíbrio. Exatamente as mesmas técnicas podem ser usadas para decidir se um precipitado provavelmente se formará a partir dos íons em dois eletrólitos que são misturados. Nesse caso, a constante de equilíbrio é o produto de solubilidade, K_{ps}, e o quociente da reação é denominado Q_{ps}. A precipitação ocorre quando Q_{ps} é igual ou maior do que K_{ps} (Fig. 11.19).

Por exemplo, podemos querer saber se um precipitado de PbI_2 se formará quando volumes iguais de soluções 0,2 M de nitrato de chumbo(II) e iodeto de potássio são misturadas. A equação geral para a reação é

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ KI(aq) \longrightarrow 2\ KNO_3(aq) + PbI_2(s)$$

Relembre a afirmação feita anteriormente, que o PbI_2 não está completamente dissociado em solução, assim estes cálculos são apenas estimados.

E a equação iônica simplificada para a reação é

$$Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$$

O inverso desta equação é a dissolução de PbI_2; e no equilíbrio,

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq) \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Se $Q_{ps} > K_{ps}$ para a dissolução de PbI_2, a reação tenderá a produzir o "reagente" PbI_2, assim, precisamos determinar os valores relativos de Q_{ps} e K_{ps}.

Um sal precipita se Q_{ps} é maior ou igual ao K_{ps}.

EXEMPLO 11.13 Julgando se ocorrerá precipitação

Sabemos pela Tabela 11.5 que $K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ para PbI_2 a 25°C. No momento em que as soluções 0,2 M descritas acima são misturadas, as molaridades dos íons Pb^{2+} e I^- são muito altas, e podemos suspeitar que a precipitação será espontânea. Para verificar quantitativamente essa conclusão, notamos que, como volumes iguais são misturados, o volume é duas vezes maior; assim, as novas molaridades são a metade dos seus valores originais (0,1 mol·L^{-1} para Pb^{2+}(aq) e 0,1 mol·L^{-1} para I^-(aq)). Por isso, fazendo-se a aproximação de que o sal está totalmente dissociado,

$$Q_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 0{,}1 \times (0{,}1)^2 = 1 \times 10^{-3}$$

Esse valor é consideravelmente maior do que K_{ps}, assim haverá a formação de um precipitado. Precipitações ocorrem imediatamente; nunca precisamos esperar mais do que um milissegundo ou algo parecido, porque íons em um eletrólito têm muita mobilidade e juntam-se rapidamente (Fig. 11.20).

FIGURA 11.19 As grandezas relativas do quociente de solubilidade, Q_{ps}, e a constante do produto de solubilidade, K_{ps}, são usadas para decidir se um sal irá precipitar a (esquerda) ou dissolver (direita).

AUTOTESTE **11.15A** Haverá formação de um precipitado de cloreto de prata quando 200 mL de $AgNO_3$(aq) $1{,}0 \times 10^{-4}$ M e 900 mL de KCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-6}$ M forem misturados? Considere a dissociação completa.

[***Resposta***: Não ($Q_{ps} = 1{,}5 \times 10^{-11} < K_{ps}$)]

AUTOTESTE **11.15B** Haverá formação de um precipitado de fluoreto de bário quando 100 mL de $Ba(NO_3)_2$(aq) $1{,}0 \times 10^{-3}$ M e 200 mL de KF(aq) $1{,}0 \times 10^{-3}$ M forem misturados? Ignore a possível protonação do F^-.

Algumas vezes o sólido forma partículas tão pequenas que chegam a formar uma dispersão coloidal (Seção 15.13). A dispersão pode freqüentemente ser precipitada pela adição de um sal solúvel para aumentar a concentração de íons dissolvidos.

11.13 A precipitação seletiva

Muitas vezes, é possível separar cátions diferentes em uma solução pela adição de um sal solúvel contendo um ânion com o qual eles formem sais insolúveis. Para uma boa separação os sais formados devem ter solubilidades bem diferentes. Por exemplo, a água do mar é uma mistura de muitos íons diferentes. É possível precipitar o íon magnésio da água do mar pela adição de íon hidróxido. Entretanto, outros cátions também estão presentes. Suas concentrações individuais e as solubilidades relativas de seus hidróxidos determinam qual cátion irá precipitar primeiro se uma certa quantidade de hidróxido for adicionada. O Exemplo 11.14 ilustra uma estratégia para prever a ordem de precipitação.

Uma mistura de íons em solução pode ser separada pela adição de um ânion com o qual eles formam sais de diferentes solubilidades.

EXEMPLO 11.14 Avaliando a ordem de precipitação

Uma amostra de água de mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: Mg^{2+}(aq) 0,050 M e de Ca^{2+}(aq) 0,010 M. Use as informações da Tabela 11.5 para determinar a ordem na qual cada íon precipita à medida que NaOH sólido é adicionado, e dê a concentração de OH^- quando a precipitação de cada um começar. Considere que não há mudança de volume com a adição de NaOH.

ESTRATÉGIA Um sal começa a precipitar quando as concentrações de seus íons são tais que Q_{ps} é maior do que K_{ps}. Calcule o valor de $[OH^-]$ requerido para cada sal precipitar escrevendo a expressão para K_{ps} para cada sal e então use os dados fornecidos para determinar $[OH^-]$. Os valores de K_{ps} estão na Tabela 11.5.

SOLUÇÃO Para $Ca(OH)_2$, $K_{ps} = 5{,}5 \times 10^{-6} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$. Com isso,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5{,}5\times10^{-6}}{0{,}010}} = 0{,}023$$

Em outras palavras, uma concentração de 0,023 $mol \cdot L^{-1}$ de íon hidróxido é necessária para que o hidróxido de cálcio precipite. Para $Mg(OH)_2$, $K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$. Portanto,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{11\times10^{-11}}{0{,}050}} = 1{,}5\times10^{-5}$$

O hidróxido de magnésio começará a precipitar a uma concentração de íon hidróxido de $1{,}5 \times 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$. Concluímos que os hidróxidos precipitam na ordem: $Mg(OH)_2$ em $1{,}5 \times 10^{-5}$ M de OH^-(aq) e $Ca(OH)_2$ em 0,023 M de OH^-(aq).

FIGURA 11.20 Quando poucas gotas de solução de nitrato de chumbo(II) são adicionadas a uma solução de iodeto de potássio, iodeto de chumbo(II) amarelo precipita imediatamente.

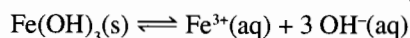
AUTOTESTE **11.16A** Carbonato de potássio é adicionado a uma solução contendo as seguintes concentrações de cátions solúveis: Mg^{2+}(aq) 0,030 M e de Ca^{2+}(aq) 0,0010 M. Use as informações da Tabela 11.5 para determinar a ordem na qual cada íon precipita à medida que a concentração de K_2CO_3 aumenta e informe a concentração de CO_3^{2-} quando a precipitação de cada um começar.

[***Resposta***: $CaCO_3$ precipita primeiro, em $8{,}7 \times 10^{-6}$ M de CO_3^{2-}, então, $MgCO_3$ em $3{,}3 \times 10^{-4}$ M de CO_3^{2-}]

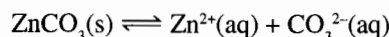
AUTOTESTE **11.16B** O íon cloreto é adicionado a uma solução contendo as seguintes concentrações de sais solúveis: $Pb(NO_3)_2(aq)$ 0,020 M e $AgNO_3(aq)$ 0,0010 M. Use as informações da Tabela 11.5 para determinar a ordem na qual cada íon precipita à medida que a concentração de cloreto é aumentada e informe a concentração de Cl^- quando a precipitação de cada um começar.

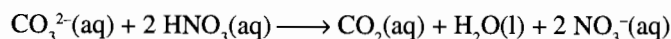
11.14 Dissolvendo precipitados

Pode ser necessário dissolver um precipitado, se quisermos identificar um dos íons ou usá-lo em outra reação. Por exemplo, quando um precipitado é formado na análise qualitativa de uma solução, pode ser necessário dissolvê-lo novamente para que o cátion ou o ânion possam ser identificados. Uma estratégia é remover um dos íons do equilíbrio de solubilidade para que o precipitado continue dissolvendo-se em uma busca inútil por equilíbrio. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido tal como hidróxido de ferro(III) esteja em equilíbrio com seus íons em solução:

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

Para se dissolver mais do sólido, podemos adicionar ácido. Os íons H_3O^+ do ácido removem os íons OH^- convertendo-os em água, e o $Fe(OH)_3$ se dissolve.

Muitos precipitados de carbonatos, sulfitos e sulfetos podem ser dissolvidos pela adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido para formar um gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, $ZnCO_3$ sólido está em equilíbrio com seus íons:

$$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Os íons CO_3^{2-} reagem com ácido para formar CO_2:

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\ HNO_3(aq) \longrightarrow CO_2(aq) + H_2O(l) + 2\ NO_3^-(aq)$$

A dissolução de carbonatos por ácido é um resultado indesejado da chuva ácida, a qual tem danificado a aparência de muitos monumentos históricos de mármore e de pedra calcária (Fig. 11.21). Ambos, mármore e pedra calcária, são formas de carbonato de cálcio.

Um procedimento alternativo para remover um íon de uma solução é mudar sua identidade através da mudança de seu estado de oxidação. Os íons metálicos em precipitados muito insolúveis de sulfetos de metais pesados podem ser dissolvidos oxidando-se o íon sulfeto a enxofre elementar. Por exemplo, sulfeto de cobre(II), CuS, faz parte do equilíbrio

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

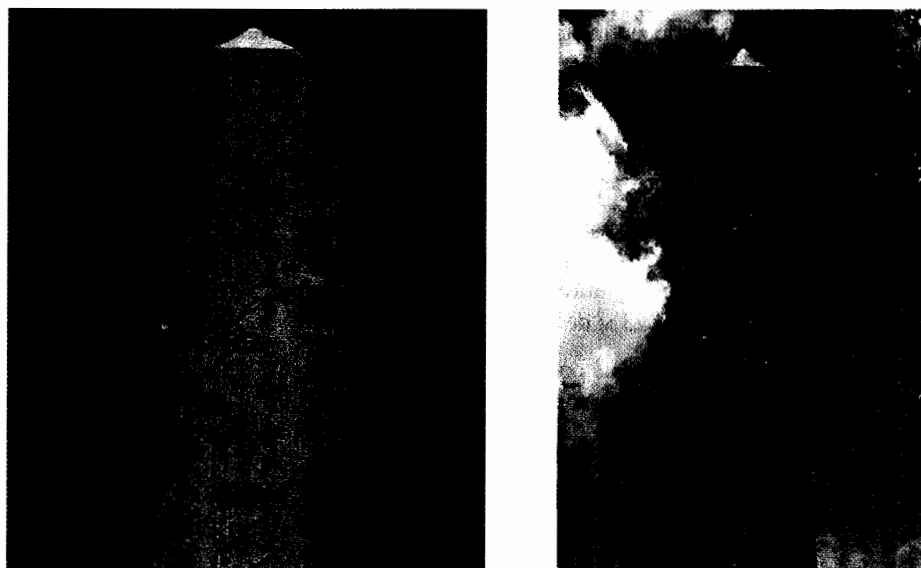
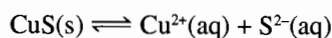
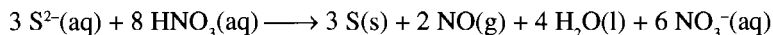



FIGURA 11.21 O estado do entalhe na Agulha de Cleópatra tem se deteriorado devido à ação da chuva ácida: (a) após 3.500 anos no Egito, (b) e após mais 90 anos no Central Park, em Nova Iorque.

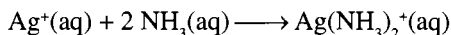
Entretanto, quando o ácido nítrico é adicionado, os íons sulfeto são oxidados a enxofre elementar:

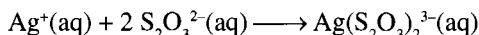
$$3\,S^{2-}(aq) + 8\,HNO_3(aq) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) + 6\,NO_3^-(aq)$$

Essa oxidação complicada remove os íons sulfeto do equilíbrio, e os íons Cu^{2+} se dissolvem como $Cu(NO_3)_2$.

A solubilidade de um sólido pode ser aumentada removendo-se um íon da solução; um ácido pode ser usado para dissolver hidróxido, sulfeto, sulfito ou carbonato precipitado, e o ácido nítrico pode ser usado para oxidar sulfetos metálicos a enxofre e um sal solúvel.

11.15 A formação do íon complexo

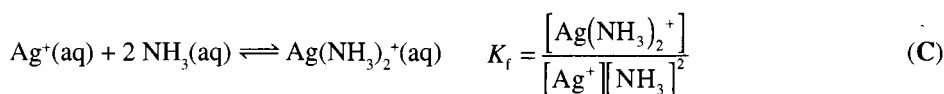
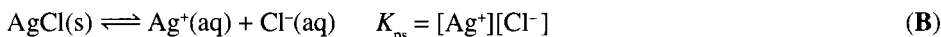
A formação de um complexo pode também remover um íon e perturbar o equilíbrio de solubilidade até que mais sólido se dissolva. Conhecemos complexos na Seção 2.13, na qual vimos que são espécies formadas pela reação de um ácido de Lewis com uma base de Lewis. Nesta Seção, consideramos complexos nos quais o ácido de Lewis é um cátion metálico, tal como Ag^+. Um exemplo é a formação de $Ag(NH_3)_2^+$ quando uma solução aquosa da base de Lewis amônia, é adicionada a uma solução de brometo de prata:

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

Se suficiente amônia está presente, todo o precipitado se dissolve porque os íons brometo não têm mais acesso aos íons prata, assim o AgBr não pode precipitar. Um procedimento similar é usado para remover a emulsão de haleto de prata de um filme de fotografia exposto após sua revelação. Nesse caso, o reagente usado para formar o íon complexo é o íon tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$:

$$Ag^+(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$$

A formação de complexo remove alguns íons Ag^+ da solução. Como resultado, para preservar o valor de K_{ps}, mais cloreto de prata se dissolve. Podemos então concluir que o efeito qualitativo da formação de complexo é *aumentar* a solubilidade de um composto pouco solúvel.

Para tratar a formação de complexo quantitativamente, notamos que a formação de complexo e a dissolução do sal estão ambos em equilíbrio; assim, podemos escrever

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \qquad \textbf{(B)}$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \qquad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \qquad \textbf{(C)}$$

A constante de equilíbrio para a formação do íon complexo é chamada de **constante de formação**, K_f. A 25°C, $K_f = 1{,}6 \times 10^7$ para essa reação. Valores para outros complexos estão na Tabela 11.6, e o Exemplo 11.15 mostra como usá-los.

Sais são mais solúveis se um íon complexo pode ser formado.

EXEMPLO 11.15 Calculando a solubilidade molar na presença de formação de complexo

Calcule a solubilidade molar do cloreto de prata em NH_3(aq) 0,10 M, dado que $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$ para o cloreto de prata e $K_f = 1{,}6 \times 10^7$ para o complexo de amônia de íons Ag^+, $Ag(NH_3)_2^+$.

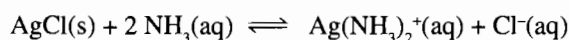
ESTRATÉGIA Primeiro, escrevemos a equação química para o equilíbrio entre o soluto sólido e o complexo em solução. Então, reconhecemos que essa equação pode ser expressa como a soma das equações para os equilíbrios de solubilidade e de formação de complexo. A constante de equilíbrio para o equilíbrio total é, conseqüentemente, o produto das

TABELA 11.3 Constantes de formação em água a 25°C

Equilíbrio	K_f
$Ag^+(aq) + 2\ CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$	$5,6 \times 10^8$
$Ag^+(aq) + 2\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$	$1,6 \times 10^7$
$Au^+(aq) + 2\ CN^-(aq) \rightleftharpoons Au(CN)_2^-(aq)$	$2,0 \times 10^{38}$
$Cu^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	$1,2 \times 10^{13}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}(aq)$	$1,2 \times 10^5$
$Fe^{2+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	$7,7 \times 10^{36}$
$Ni^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$	$5,6 \times 10^8$

constantes de equilíbrio para os dois processos. Então, construímos uma tabela de equilíbrio, expressamos a constante de equilíbrio em termos das concentrações desconhecidas, e resolvemos para as concentrações no equilíbrio dos íons em solução.

SOLUÇÃO O equilíbrio total é a a soma das reações B e C:

$$AgCl(s) + 2\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

A constante de equilíbrio da reação total é o produto das constantes de equilíbrio para as duas reações:

$$K = K_{ps} \times K_f$$

Como 1 mol de AgCl $\simeq$ 1mol de Cl^-, a solubilidade molar de AgCl está dada pela equação $s = [Cl^-]$. Da equação geral balanceada, vemos que $[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$ na solução saturada. A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações, em mols por litro, é

	Espécies		
	NH_3	$Ag(NH_3)_2^+$	Cl^-
Passo 1 Molaridade inicial	0,10	0	0
Passo 2 Mudança em molaridade	$-2x$	$+x$	$+x$
Passo 3 Molaridade de equilíbrio	$0,10 - 2x$	x	x

Passo 4 Encontramos K e substituímos a informação do passo 3 nas concentrações de equilíbrio:

$$K = K_{ps} \times K_f = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1,6 \times 10^7) = 2,6 \times 10^{-3}$$

Segue que

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x \times x}{(0,10 - 2x)^2} = 2,6 \times 10^{-3}$$

Agora, tire a raiz quadrada de cada lado:

$$\frac{x}{0,10 - 2x} = 5,1 \times 10^{-2}$$

Rearranjando e resolvendo para x temos $x = 4,6 \times 10^{-3}$. Portanto, do passo 3, $[Ag(NH_3)_2^+] = 4,6 \times 10^{-3}$. Então, a solubilidade molar do cloreto de prata é $4,6 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. A solubilidade molar do cloreto de prata em água pura é $1,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, menor do que a solubilidade do cloreto de prata em NH_3(aq) 0,10 M por um fator 100.

AUTOTESTE **11.17A** Calcule a solubilidade molar do brometo de prata em NH_3(aq) 1,0 M.
[***Resposta***: $3{,}5 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}]

AUTOTESTE **11.17B** Calcule a solubilidade molar do sulfeto de cobre(II) em NH_3(aq) 1,2 M.

11.16 Análise qualitativa

A formação de complexo, a precipitação seletiva e o controle do pH de uma solução desempenham um papel importante na análise qualitativa. Existem muitos esquemas diferentes de análise, porém apresentam características comuns e seguem os mesmos princípios gerais. Vamos pensar em um procedimento para a identificação de vários cátions seguindo o procedimento que pode ser usado no laboratório. Veremos como cada passo faz sentido em termos de equilíbrios de solubilidade.

Suponha que tenhamos uma solução que contenha os íons chumbo(II), mercúrio(I), prata, cobre(II) e zinco. O esquema está mostrado na Tabela 11.7 e ilustrado na Figura 11.22. A maioria dos cloretos são solúveis; assim, quando ácido clorídrico é adicionado à mistura de sais, apenas alguns cloretos precipitam (ver Tabela 11.7). O cloreto de prata e o mercúrio(I) apresentam valores de K_{ps} tão pequenos que mesmo baixas concentrações de íons Cl^- aumentam Q_{ps} acima do K_{ps} em soluções desses cátions, e os cloretos precipitam. O cloreto de chumbo(II), que é pouco solúvel, irá também precipitar se a concentração do íon cloreto for alta ou suficiente. Os íons hidrônio fornecidos pelo ácido não desempenham papel algum nessa etapa; eles simplesmente acompanham os íons cloreto. Nesse ponto, o precipitado pode ser separado da solução usando-se uma centrífuga para compactar o sólido, e então decantar a solução. A solução agora contém os íons cobre(II) e zinco, e o sólido consiste de $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 e AgCl.

Um grande excesso de ácido hidroclorídrico deve ser evitado para prevenir a formação dos complexos iônicos solúveis $AgCl_2^-$ e $PbCl_4^{2-}$.

Como o $PbCl_2$ é pouco solúvel, se o precipitado for lavado com água quente, o cloreto de chumbo(II) se dissolve e a solução é separada do precipitado. Se cromiato de sódio for então adicionado àquela solução, qualquer chumbo(II) presente precipitará como cromiato de chumbo(II):

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

Nesse ponto, os cloretos de prata(I) e de mercúrio(I) permanecem como precipitados. Quando amônia é adicionada à mistura sólida, o precipitado de prata se dissolve como resultado da formação do íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$:

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

TABELA 11.7 Parte de um esquema de análise qualitativa

Passo	Possível precipitado	K_{ps}
Adicione HCl(aq)	AgCl	$1{,}6 \times 10^{-10}$
	Hg_2Cl_2	$1{,}3 \times 10^{-18}$
	$PbCl_2$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
Adicione H_2S(aq) (em solução ácida, baixa concentração de S^{2-})	Bi_2S_3	$1{,}0 \times 10^{-97}$
	CdS	$4{,}0 \times 10^{-29}$
	CuS	$7{,}9 \times 10^{-45}$
	HgS	$1{,}6 \times 10^{-52}$
	Sb_2S_3	$1{,}6 \times 10^{-93}$
Adicione base a H_2S(aq) (em solução básica, maior concentração de S^{2-})	FeS	$6{,}3 \times 10^{-18}$
	MnS	$1{,}3 \times 10^{-15}$
	NiS	$1{,}3 \times 10^{-24}$
	ZnS	$1{,}6 \times 10^{-24}$

(a)

(b)

(c)

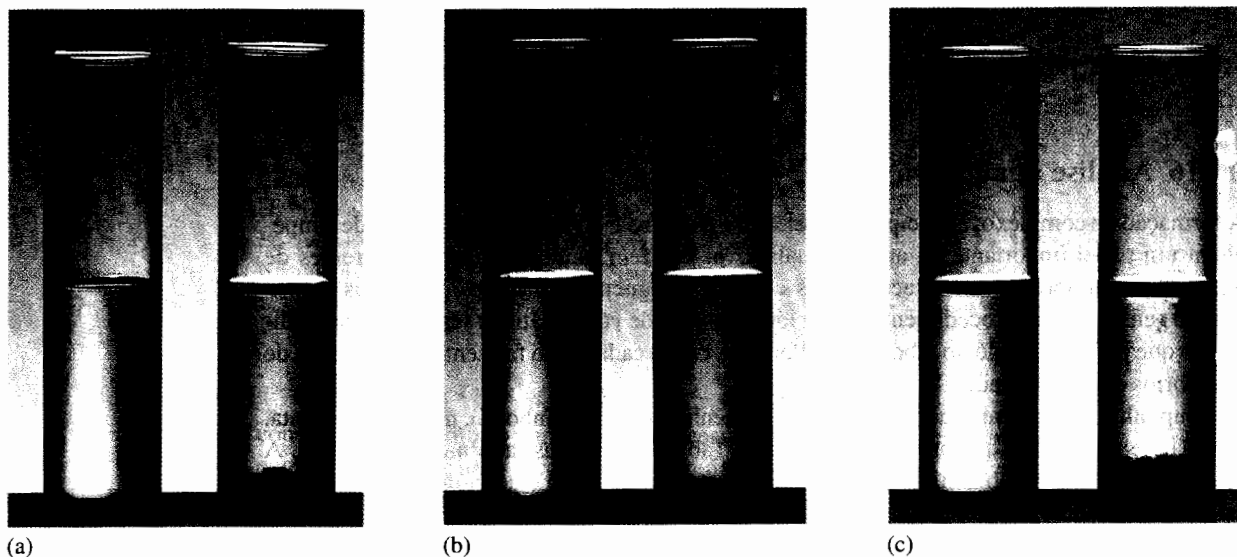
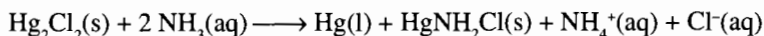



FIGURA 11.22 A seqüência para a análise de cátions por precipitação seletiva. A solução original contém os íons Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} e Zn^{2+}. (a) Adição de HCl precipita AgCl, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$, os quais podem ser removidos por decantação ou filtração. (b) Adição de H_2S à solução remanescente precipita CuS, o qual pode também ser removido. (c) Tornando a solução básica pela adição de amônia precipita ZnS.

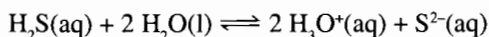
e mercúrio(I) reage para formar uma mistura cinza de íons mercúrio(II) precipitados como $HgNH_2Cl(s)$ branco, e mercúrio metálico preto (Fig. 11.23):

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow Hg(l) + HgNH_2Cl(s) + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A solução pode ser separada do sólido e a presença de íon prata na solução pode ser verificada pela adição de ácido nítrico. Esse ácido tira a amônia fora do complexo na forma de NH_4^+, permitindo que o cloreto de prata precipite:

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow AgCl(s) + 2\ NH_4^+(aq) + 2\ H_2O(l)$$

FIGURA 11.23 Quando amônia é adicionada ao precipitado cloreto de prata, o precipitado dissolve. Entretanto, quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de mercúrio(I), mercúrio metálico é formado pela desproporção e a massa se torna cinza. Da esquerda para a direita: cloreto de prata em água, cloreto de prata em amônia aquosa, cloreto de mercúrio(I) em água, cloreto de mercúrio(I) em amônia aquosa.

Em um estágio posterior, certos sulfetos com solubilidades e produtos de solubilidades muito diferentes podem, seletivamente, ser precipitados pela adição de íons S^{2-} (ver Tabela 11.7). Alguns sulfetos metálicos (tais como CuS, HgS e Sb_2S_3) apresentam produtos de solubilidade extremamente pequenos e são precipitados se existir apenas pequenos traços de íons S^{2-} na solução. Tal concentração de S^{2-} tão baixa assim é obtida pela adição de sulfeto de hidrogênio, H_2S, a uma solução acidificada. Uma maior concentração de íon hidrônio desloca o equilíbrio

$$H_2S(aq) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

para a esquerda, o que garante que quase todo o H_2S esteja na sua forma totalmente protonada e, por isso, que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos altamente insolúveis se os cátions apropriados estiverem presentes.

Para se verificar a presença de íons Zn^{2+} na solução remanescente após os dois primeiros passos, adicionamos H_2S seguido por amônia. A base remove o íon hidrônio do equilíbrio do H_2S, o que desloca o equilíbrio no sentido dos íons S^{2-}. A maior concentração de íons S^{2-} aumenta os valores de Q_{ps} de qualquer sulfeto metálico remanescente acima dos seus valores

de K_{ps}, e eles precipitam. Essa etapa detecta a presença de sulfetos de cátions metálicos que apresentam maiores constantes de solubilidade do que aqueles na etapa anterior, incluindo MnS e ZnS.

A análise qualitativa envolve separação e identificação de íons por precipitação seletiva, formação de complexo e controle de pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Calcular o pH de uma solução de um ácido fraco e seu sal ou uma base fraca e seu sal, Exemplo 11.1.

2 Calcular o pH de uma solução-tampão, Exemplo 11.2.

3 Especificar a composição de uma solução-tampão com um dado pH, Exemplo 11.3.

4 Calcular a mudança de pH quando se adiciona um ácido ou uma base a uma solução-tampão, Exemplo 11.4.

5 Interpretar as características da curva de pH para a titulação de um ácido forte ou fraco com uma base forte, e uma base forte ou fraca com um ácido forte, Seções 11.5 e 11.6.

6 Calcular o pH em qualquer ponto em uma titulação base forte-ácido forte, base forte-ácido fraco e base fraca-ácido forte, Exemplos 11.5, 11.6, 11.7 e 11.8.

7 Selecionar o indicador apropriado para uma dada titulação, Seção 11.7.

8 Determinar o pH em qualquer ponto na titulação de um ácido poliprótico com uma base forte, Caixa de ferramentas 11.1 e Exemplo 11.9.

9 Estimar um produto de solubilidade da solubilidade molar e vice-versa, Exemplos 11.10 e 11.11.

10 Calcular a magnitude do efeito do íon comum, Exemplo 11.12.

11 Prever se um sal irá precipitar, dadas as concentrações de seus íons em água, Exemplo 11.13.

12 Calcular a ordem de precipitação de uma série de sais, Exemplo 11.14.

13 Calcular a solubilidade molar na presença da formação do íon complexo, Exemplo 11.15.

EXERCÍCIOS

Os valores de K_a e K_b para ácidos e bases fracas podem ser encontrados nas Tabelas 10.1 e 10.2.

Soluções mistas

11.1 Explique o que ocorre (a) com a concentração de íons H_3O^+ em uma solução de ácido acético quando acetato de sódio sólido é adicionado; (b) com a porcentagem de deprotonação do ácido benzóico em uma solução de ácido benzóico quando ácido hidroclorídrico é adicionado; (c) com o pH da solução quando cloreto de amônia sólido é adicionado a uma solução de amônia.

11.2 Explique o que acontece (a) ao pH de uma solução de ácido fosfórico após a adição de dihidrogenofosfato de sódio sólido; (b) à porcentagem de desprotonação de HCN em uma solução de ácido hidrocianídrico após a adição de ácido hidrobromídrico; (c) à concentração de íons H_3O^+ quando cloreto de piridinio é adicionado a uma solução de piridina.

11.3 Uma solução de concentrações iguais de ácido láctico e lactato de sódio tem pH = 3,08. (a) Quais são os valores de pK_a e K_a do ácido lático? (b) Qual seria o pH se o ácido tivesse duas vezes a concentração do sal?

11.4 Qual é a concentração de íons hidrônio em (a) em uma solução HCN(aq) 0,050 M e NaCN(aq) 0,030 M; (b) uma solução NH_2NH_2(aq) 0,10 M e NaCl(aq) 0,50 M; (c) uma solução HCN(aq) 0,030 M e NaCN(aq) 0,050 M; (d) uma solução NH_2NH_2(aq) 0,15 M e NH_2NH_3Br(aq) 0,15 M?

11.5 Determine o pH e o pOH de (a) uma solução $NaHSO_4$(aq) 0,40 M e Na_2SO_4(aq) 0,080 M; (b) uma solução $NaHSO_4$(aq) 0,40 M e Na_2SO_4(aq) 0,20 M; (c) uma solução $NaHSO_4$(aq) 0,40 M e Na_2SO_4(aq) 0,40 M.

11.6 Calcule o pH e o pOH de (a) uma solução Na_2HPO_4(aq) 0,17 M e Na_3PO_4(aq) 0,25 M; (b) uma solução Na_2HPO_4(aq) 0,66 M e Na_3PO_4(aq) 0,42 M; (c) uma solução Na_2HPO_4(aq) 0,12 M e Na_3PO_4(aq) 0,12 M.

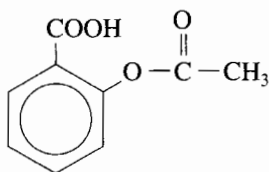
11.7 O pH de HF(aq) 0,40 M é 1,93. Calcule a mudança de pH quando 1,0 g de fluoreto de sódio é adicionado a 25,0 mL da solução. Ignore qualquer mudança no volume.

11.8 O pH de HBrO(aq) 0,50 M é 4,50. Calcule a mudança de pH quando 10,0 g de hipobromito de sódio é adicionado a 250 mL da solução. Ignore qualquer mudança no volume.

11.9 Calcule o pH da solução que resulta da mistura (a) 20,0 mL de HCN(aq) 0,050 M com 80,0 mL de NaCN(aq) 0,030 M; (b) 80,0 mL de HCN(aq) 0,030 M com 20,0 mL de NaCN(aq) 0,050 M; (c) 25,0 mL de HCN(aq) 0,105 M com 25,0 mL de NaCN(aq) 0,105 M.

11.10 Calcule o pH da solução que resulta da mistura (a) 0,100 L de $(CH_3)_2NH$(aq) 0,020 M com 0,300 L de $(CH_3)_2NH_2Cl$ (aq) 0,030 M; (b) 65,0 mL de $(CH_3)_2NH$(aq) 0,010 M com 10,0 mL de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq) 0,150 M; (c) 50,0 mL de $(CH_3)_2NH$(aq) 0,015 M com 125 mL de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq) 0,015 M.

Soluções-tampão

11.11 Hipoclorito de sódio, NaClO, é o ingrediente ativo em muitos alvejantes. Calcule a razão da concentração de ClO^- e HClO em um solução de alvejante que teve um ajuste de pH para 6,50 usando-se ácido forte ou base forte.

11.12 A aspirina (mostrada abaixo) é um derivado do ácido salicílico, o qual tem um $K_a = 1,1 \times 10^{-3}$. Calcule a razão das concentrações do íon salicilato (sua base conjugada) e ácido salicílico na solução que tem um pH ajustado para 2,50 usando-se ácido forte ou base forte.

11.13 Preveja a região de pH na qual cada um dos tampões a seguir serão efetivos, assumindo molaridades iguais do ácido e sua base conjugada: (a) lactato de sódio e ácido lático; (b) benzoato de sódio e ácido benzóico;(c) hidrogenofosfato de potássio e fosfato de potássio; (d) hidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio; (e) hidroxilamina e cloreto de hidroxilamônio.

11.14 Preveja a região de pH na qual cada um dos tampões a seguir serão efetivos, assumindo molaridades iguais do ácido e sua base conjugada: (a) nitrito de sódio e ácido nitroso; (b) formiato de sódio e ácido fórmico;(c) carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio; (d) amônia e cloreto de amônio; (e) piridina e cloreto de piridinio.

11.15 Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.9 para propor um sistema ácido-base conjugada que seria um tampão efetivo em um pH próximo a (a) 2; (b) 7; (c) 3; (d) 12.

11.16 Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.9 para propor um sistema ácido-base conjugada que seria um tampão efetivo em um pH próximo a (a) 4; (b) 9; (c) 5; (d) 11.

11.17 (a) Qual deve ser a razão das concentrações dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- em uma solução-tampão com um pH igual a 11,0? (b) Que massa de K_2CO_3 deve ser adicionada a 1,00 L de $KHCO_3$(aq) 0,100 M para preparar uma solução-tampão com um pH de 11,0? (c) Que massa de $KHCO_3$ deve ser adicionada a 1,00 L de K_2CO_3(aq) 0,100 M para preparar uma solução-tampão com um pH igual a 11,0? (d) Que volume de K_2CO_3(aq) 0,200 M deve ser adicionado a 100 mL de $KHCO_3$(aq) 0,100 M para preparar uma solução-tampão com pH 11,0?

11.18 (a) Qual deve ser a razão das molaridades dos íons PO_4^{3-} e HPO_4^{2-} em uma solução-tampão de pH 12,0? (b) Que massa de K_3PO_4 deve ser adicionada a 1,00 L de K_2HPO_4(aq) 0,100 M para preparar uma solução-tampão com um pH de 12,0? (c) Que massa de K_2HPO_4 deve ser adicionada a 1,00 L de K_3PO_4(aq) 0,100 M para preparar uma solução-tampão com pH igual a 12,0? (d) Que volume de K_3PO_4 0,150 M deve ser adicionada a 50,0 mL de K_2HPO_4(aq) 0,100 M para preparar uma solução-tampão com pH igual a 12,0?

A capacidade tamponante

11.19 Um volume de 100 mL de uma solução-tampão formada por CH_3COOH(aq) 0,10 M e $NaCH_3CO_2$(aq) 0,10 M. (a) Qual é o pH da solução-tampão? (b) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 3,0 mmol de NaOH para a solução-tampão? (c) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 6,0 mmol de HNO_3 à solução-tampão inicial? Considere que não houve mudança no volume.

11.20 Um volume de 100 mL de uma solução-tampão é formada de Na_2HPO_4(aq) 0,15 M e KH_2PO_4(aq) 0,10 M. Da Tabela 10.9, o K_{a2} para o ácido fosfórico é $6,2 \times 10^{-8}$. (a) Qual é o pH da solução-tampão? (b) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 8,0 mmol de NaOH à solução-tampão? (c) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 10,0 mmol de HNO_3 à solução-tampão inicial? Considere que não houve mudança no volume.

11.21 Um volume de 100 mL de uma solução-tampão é formado de CH_3COOH(aq) 0,100 M e $NaCH_3CO_2$(aq) 0,100 M. (a) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 10,0 mL de NaOH(aq) 0,950 M à solução-tampão? (b) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 20,0 mL de HNO_3(aq) 0,100 M à solução-tampão inicial? (*Dica:* Considere a diluição proveniente da adição da base ou do ácido forte.)

11.22 Um volume de 100 mL de uma solução-tampão constituído de Na_2HPO_4(aq) 0,150 M e KH_2PO_4(aq) 0,100 M. (a) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 80,0 mL de NaOH(aq) 0,0100 M à solução-tampão? (b) Qual é o pH e a mudança de pH resultante da adição de 10,0 mL de HNO_3(aq) 1,0 M à solução-tampão inicial? (*Dica:* Considere a diluição proveniente da adição da base ou do ácido forte.)

Titulações ácido forte-base forte

11.23 Esboce com razoável exatidão a curva de pH para a titulação de 20,00 mL de HCl(aq) 0,10 M com KOH(aq) 0,20 M. Marque, na curva, (a) o pH inicial; (b) o pH no ponto estequiométrico.

11.24 Esboce com razoável exatidão a curva de pH para a titulação de 20,00 mL de $Ba(OH)_2$(aq) 0,10 M com HCl(aq) 0,20 M. Marque, na curva, (a) o pH inicial; (b) o pH no ponto estequiométrico.

11.25 Calcule o volume de HCl(aq) 0,150 M requerido para neutralizar (a) a metade e (b) todos os íons hidróxido em 25 mL de NaOH(aq) 0,110 M. (c) Qual a molaridade dos íons Na^+ no ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH da solução após a adição de 20,0 mL de HCl(aq) 0,150 M a 25,0 mL de NaOH(aq) 0,110 M.

11.26 Calcule o volume de HCl(aq) 0,116 M requerido para neutralizar (a) a metade e (b) todos os íons hidróxido em 25 mL de

KOH(aq) 0,215 M. (c) Qual a molaridade dos íons Cl^- no ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH da solução após a adição de 40,0 mL de HCl(aq) 0,116 M a 25,0 mL de KOH(aq) 0,215 M.

11.27 Suponha que foram dissolvidos 2,54 g de NaOH em 25,0 mL de solução e o titulamos com HCl(aq). (a) Qual o volume (em mililitros) de HCl(aq) 0,150 M requerido para atingir o ponto estequiométrico? (b) Qual a molaridade de íons Cl^- no ponto estequiométrico?

11.28 Suponha que foram dissolvidos 2,88 g de KOH em 25,0 mL de solução e o titulamos com HNO_3(aq). (a) Qual o volume de HNO_3(aq) 0,200 M requerido para atingir o ponto estequiométrico? (b) Qual a molaridade de íons NO_3^- no ponto estequiométrico?

11.29 Uma amostra de 0,968 g de hidróxido de sódio impuro foi dissolvida em 200 mL de solução aquosa. Uma porção de 20,0 mL dessa solução foi titulada até o ponto estequiométrico com 15,8 mL de HCl(aq) 0,107 M. Qual é a porcentagem de pureza da amostra original?

11.30 Uma amostra de 1,331 g de hidróxido de bário impuro foi dissolvida em 250 mL de solução aquosa. Uma porção de 35,0 mL dessa solução foi titulada até o ponto estequiométrico com 17,6 mL de HCl(aq) 0,0935 M. Qual é a porcentagem de pureza da amostra original?

11.31 Calcule o pH em cada estágio na titulação para a adição de HCl(aq) 0,150 M a 25,0 mL de NaOH(aq) 0,110 M (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de ácido; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de ácido após o ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10 mL de ácido após o ponto estequiométrico.

11.32 Calcule o pH em cada estágio na titulação para a adição de HCl(aq) 0,116 M a 25,0 mL de KOH(aq) 0,215 M (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de ácido; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de ácido após o ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10 mL de ácido após o ponto estequiométrico

Titulações ácido forte-base fraca e ácido fraco-base forte

11.33 Uma amostra de 25,0 mL de CH_3COOH(aq) 0,10 M é titulada com NaOH(aq) 0,10 M. (a) Qual é o pH inicial da solução CH_3COOH(aq) 0,10 M? (b) Qual é o pH após a adição de 10,0 mL de NaOH(aq) 0,10 M? (c) Que o volume de NaOH(aq) 0,10 M é requerido para atingir metade do caminho do ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH no ponto de metade do caminho. (e) Qual o volume de NaOH(aq) 0,10 M requerido para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.34 Uma amostra de 30,0 mL de uma solução C_6H_5COOH(aq) 0,20 M é titulada com KOH(aq) 0,30 M. (a) Qual é o pH inicial da solução C_6H_5COOH(aq) 0,20 M? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de KOH(aq) 0,30 M? (c) Qual o volume de KOH(aq) 0,30 M requerido para atingir metade do caminho do ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH no ponto de metade do caminho. (e) Qual o volume de KOH(aq) 0,30 M requerido para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.35 Uma amostra de 15,0 mL de uma solução NH_3(aq) 0,15 M é titulada com HCl(aq) 0,5 M. (a) Qual é o pH inicial da solução NH_3(aq) 0,15 M? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de HCl(aq) 0,10 M? (c) Qual o volume de HCl(aq) 0,10 M requerido para atingir metade do caminho do ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH no ponto de metade do caminho. (e) Qual o volume de HCl(aq) 0,10 M requerido para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.36 Uma amostra de 50,0 mL de uma solução CH_3NH_2(aq) 0,25 M é titulada com HCl(aq) 0,35 M. (a) Qual é o pH inicial da solução CH_3NH_2(aq) 0,25 M? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de HCl(aq) 0,35 M? (c) Qual o volume de HCl(aq) 0,35 M requerido para atingir metade do caminho do ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH no ponto de metade do caminho. (e) Qual o volume de HCl(aq) 0,35 M requerido para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.37 Calcule o pH de 25,0 mL de ácido lático aquoso 0,110 M titulado com NaOH(aq) 0,150 M. (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL da base; (c) após a adição de mais 5,0 mL da base; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de base após o ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10 mL de base após o ponto estequiométrico.

11.38 Calcule o pH de 25,0 mL de ácido cloroacético 0,215 M sendo titulado com NaOH(aq) 0,116 M (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de base; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de base após o ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10 mL de base após o ponto estequiométrico.

Indicadores ácido-base

Para as faixas de pH nas quais os indicadores comuns mudam de cor, veja Tabela 11.2.

11.39 Quais indicadores você poderia usar para a titulação de ácido acético 0,20 M com NaOH(aq) 0,20 M: (a) alaranjado de metila; (b) litmus; (c) azul timol; (d) fenolftaleína? Explique sua seleção.

11.40 Quais indicadores você poderia usar para a titulação de amônia 0,20 M com HCl(aq) 0,20 M: (a) verde bromocresol; (b) vermelho de metila; (c) vermelho fenol; (d) azul timol? Explique sua seleção.

11.41 Sugira indicadores apropriados para as titulações descritas nos Exercícios 11.33, 11.35 e 11.37.

11.42 Sugira indicadores apropriados para as titulações descritas nos Exercícios 11.34, 11.36 e 11.38.

Titulações de ácidos polipróticos

11.43 Que volume de KOH(aq) 0,275 M deve ser adicionado a 75,0 mL de H_3AsO_4(aq) 0,137 M para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

11.44 Que volume de NaOH(aq) 0,123 M deve ser adicionado a 125 mL de H_2SO_3(aq) 0,197 M para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

11.45 Que volume de HNO_3(aq) 0,395 M deve ser adicionado a 55,0 mL de Na_2HPO_3(aq) 0,195 M para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

11.46 Que volume de HCl(aq) 0,0737 M deve ser adicionado a 155 mL de Na_3PO_4(aq) 0,145 M para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

11.47 Uma amostra de 0,164 g de ácido fosforoso, H_3PO_3, é dissolvida em água levando a um volume total de solução igual a 50,0 mL. (a) Estime o pH dessa solução. (b) Estime o pH da solução resultante quando 6,50 mL de NaOH(aq) 0,175 M é adicionado à solução do ácido fosforoso. (c) Estime o pH da solução se 4,93 mL adicionais de NaOH(aq) 0,175 M for adicionado à solução na parte (b).

11.48 Uma amostra de 0,135 g de ácido oxálico, $(COOH)_2$, é dissolvida em 25 mL de água. (a) Estime o pH dessa solução. (b) Estime o pH da solução resultante quando 10,0 mL de NaOH(aq) 0,150 M é adicionado à solução do ácido oxálico. (c) Estime o pH da solução se 5,00 mL adicionais de NaOH(aq) for adicionado à solução na parte (b).

11.49 Estime o pH das soluções resultantes quando as seguintes soluções são adicionadas a 50,00 mL de Na_2HPO_4(aq) 0,350 M: (a) 50,00 mL de HCl(aq) 0,350 M; (b) 75 mL de HCl(aq) 0,350 M.

11.50 Estime o pH das soluções resultantes quando 30,00 mL de Na_2CO_3(aq) 0,175 M é misturado com (a) 25,00 mL; (b) 75,0 mL de HNO_3(aq) 0,100 M.

O produto de solubilidade

Os valores para os produtos de solubilidade dos sais pouco solúveis estão listados na Tabela 11.5.

11.51 Determine o K_{ps} para as seguintes substâncias pouco solúveis, dadas suas solubilidades molares: (a) AgBr, $8,8 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}; (b) $PbCrO_4$, $1,3 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}; (c) $Ba(OH)_2$, 0,11 mol·L^{-1} ; (d) MgF_2, $1,2 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}.

11.52 Determine o K_{ps} para as seguintes compostos pouco solúveis, dadas suas solubilidades molares: (a) AgI, $9,1 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}; (b) $Ca(OH)_2$, 0,011 mol·L^{-1}; (c) Ag_3PO_4, $2,7 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; (d) Hg_2Cl_2, $5,2 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}.

11.53 Calcule a solubilidade molar de (a) Ag_2S; (b) CuS; (c) $CaCO_3$.

11.54 Determine a solubilidade molar de (a) $PbSO_4$; (b) Ag_2CO_3; (c) $Fe(OH)_2$.

11.55 A molaridade de CrO_4^{2-} em uma solução saturada de Tl_2CrO_4 é $6,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual o K_{ps} do Tl_2CrO_4?

11.56 A solubilidade molar do hidróxido de cério(III), $Ce(OH)_3$, é $5,2 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}. Qual o K_{ps} do hidróxido de cério(III)?

O efeito do íon comum

11.57 Use os dados da Tabela 11.5 para calcular a solubilidade molar de cada substância pouco solúvel na sua solução respectiva: (a) cloreto de prata em NaCl(aq) 0,20 M; (b) cloreto de mercúrio(I) em NaCl(aq) 0,10 M; (c) cloreto de chumbo(II) em $CaCl_2$(aq) 0,10 M; (d) hidróxido de ferro(II) em $FeCl_2$(aq) $1,0 \times 10^{-4}$ M.

11.58 Use os dados na Tabela 11.5 para calcular a solubilidade de cada substância pouco solúvel na sua solução respectiva: (a) brometo de prata em NaBr(aq) $1,0 \times 10^{-3}$ M; carbonato de magnésio em Na_2CO_3(aq) $4,2 \times 10^{-5}$ M; (c) sulfato de chumbo(II) em Na_2SO_4(aq) 0,10 M; (d) hidróxido de níquel em $NiSO_4$(aq) $3,7 \times 10^{-5}$ M.

11.59 Qual a molaridade de íons Ag^+ requerida para a formação de um precipitado quando adicionado a NaCl(aq) $1,0 \times 10^{-5}$ M? (b) Que massa (em microgramas) de $AgNO_3$ precisa ser adicionada para o início da precipitação em 100 mL de solução em (a)?

11.60 É necessário adicionar íons iodeto para precipitar o íon chumbo(II) de $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,0020 M. (a) Que concentração (mínima) de íon iodeto é requerida para o início da precipitação do PbI_2? (b) Que massa (em gramas) de KI deve ser adicionada para a formação de PbI_2 em uma amostra de 25 mL de volume?

11.61 Determine o pH requerido para o início da precipitação de $Ni(OH)_2$ de $NiSO_4$(aq) 0,010 M.

11.62 A pedra calcária é composta principalmente de carbonato de cálcio. Um pedaço de 1,0 mm^3 de pedra calcária caiu, acidentalmente, em uma piscina cheia de água, medindo 10 m × 7 m × 2 m. Assumindo que o íon carbonato não funciona como uma base de Brønsted e que o pH da água é 7, a pedra dissolverá completamente? A densidade do carbonato de cálcio é 2,71 g·cm^{-3}.

Prevendo a precipitação

11.63 Decida se um precipitado será formado quando as seguintes soluções forem misturadas: (a) 27,0 mL de NaCl(aq) 0,0010 M e 73,0 mL de $AgNO_3$(aq) 0,0040 M; (b) 1,0 mL de K_2SO_4(aq) 1,0 M, 10,0 mL de $CaCl_2$(aq) 0,0030 M, e 100 mL de água.

11.64 Decida se um precipitado será formado quando as seguintes soluções forem misturadas: (a) 5,0 mL de K_2CO_3(aq) 0,10 M e 1,00 L de $AgNO_3$(aq) 0,010 M; (b) 3,3 mL de HCl(aq) 1,0 M, 4,9 mL de $AgNO_3$(aq) 0,0030 M, e água suficiente para diluir a solução a 50,0 mL.

11.65 Suponha que existam tipicamente 20 gotas de tamanho médio em 1 mL de uma solução aquosa. Um precipitado se formará quando 1 gota de NaCl(aq) 0,010 M for adicionada a 10 mL de (a) $AgNO_3$(aq) 0,0040 M; (b) $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,0040 M?

11.66 Assumindo 20 gotas por mililitro, um precipitado irá se formar se (a) 7 gotas de K_2CO_3(aq) 0,0029 M forem adicionadas a 25,0 mL de $CaCl_2$(aq) 0,0018 M; (b) 10 gotas de Na_2CO_3 0,010 M forem adicionadas a 10,0 mL de $AgNO_3$(aq) 0,0040 M?

A precipitação seletiva

11.67 Considerando a concentração de 0,0010 mol·L^{-1} dos íons magnésio, cálcio e níquel(II) em solução aquosa, (a) qual é a ordem de precipitação quando uma solução de KOH é adicionada? (b) Determine o pH em que cada sal precipita.

11.68 Suponha que dois hidróxidos MOH e M'$(OH)_2$ tenham $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-12}$ e que inicialmente estejam presentes em uma solução a concentrações de 0,0010 mol·L^{-1}. Qual hidróxido irá precipitar primeiro e em qual pH, quando solução de NaOH for adicionada?

11.69 Desejamos separar íons magnésio de íons bário através de precipitação seletiva. Qual ânion, fluoreto ou carbonato seria a melhor escolha para obtermos esta precipitação? Por quê?

11.70 Desejamos separar íons bário de íons cálcio através de precipitação seletiva. Qual ânion, fluoreto ou carbonato seria a melhor escolha para obtermos esta precipitação? Por quê?

11.71 No processo de separação de íons Pb^{2+} de íons Cu^{2+} como iodatos pouco solúveis, qual a concentração de Pb^{2+} quando Cu^{2+}

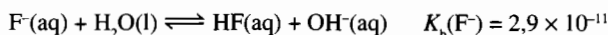
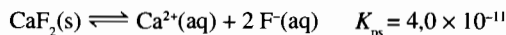
começa a precipitar, considerando a solução inicial contendo $Pb(NO_3)_2$ (aq) 0,0010 M e $Cu(NO_3)_2$ (aq) 0,0010 M?

11.72 Um químico pretende separar íons bário de íons chumbo utilizando íon sulfato como agente precipitante. (a) Quais concentrações do íon sulfato são requeridas para a precipitação de $BaSO_4$ e $PbSO_4$ a partir de uma solução contendo Ba^{2+}(aq) 0,010 M e Pb^{2+}(aq) 0,010 M? (b) Qual é a concentração dos íons bário quando o sulfato de chumbo começa a precipitar?

Dissolvendo precipitados

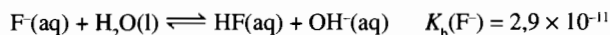
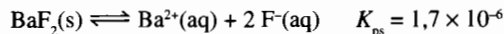
11.73 Utilize os dados da Tabela 11.5 para calcular a solubilidade de cada substância pouco solúvel em sua respectiva solução: hidróxido de alumínio a (a) pH = 7,0; (b) pH = 4,5; hidróxido de zinco a (c) pH = 7,0; (d) pH = 6,0.

11.74 Utilize os dados da Tabela 11.5 para calcular a solubilidade de cada composto em sua respectiva solução: hidróxido de ferro(III) a (a) pH = 11,0; (b) pH = 3,0; hidróxido de ferro(II) a (c) pH = 8,0; (d) pH = 6,0.

11.75 Considerando os dois equilíbrios:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{ps} = 4{,}0 \times 10^{-11}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b(F^-) = 2{,}9 \times 10^{-11}$$

(a) Escreva a equação química para o equilíbrio total e determine a constante de equilíbrio correspondente. (b) Determine a solubilidade do CaF_2 a pH = 7,0. (c) Determine a solubilidade do CaF_2 a pH = 3,0.

11.76 Considerando os dois equilíbrios:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-6}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b(F^-) = 2{,}9 \times 10^{-11}$$

(a) Escreva a equação química para o equilíbrio total e determine a constante de equilíbrio correspondente. (b) Determine a solubilidade do BaF_2 a pH = 7,0. (c) Determine a solubilidade do BaF_2 a pH = 4,0.

A formação de íons complexos

11.77 Calcule a solubilidade do brometo de prata em uma solução de KCN(aq) 0,10 M. Ver as Tabelas 11.5 e 11.6.

11.78 O precipitado de cloreto de prata se dissolve em solução de amônia resultando a formação dos íons $Ag(NH_3)_2^+$. Qual a solubilidade do cloreto de prata em NH_3(aq) 1,00 M?

Análise qualitativa

11.79 Um estudante encontrou na estante uma garrafa contendo um haleto de prata puro, que pode ser AgCl ou AgI. Desenvolva um teste químico simples que permita ao estudante distinguir qual composto estava na garrafa.

11.80 Qual das seguintes substâncias, se alguma, irá se dissolver em de HNO_3(aq) 1,00 M: (a) Bi_2S_3; (b) FeS(s)? Fundamente sua resposta fornecendo um cálculo apropriado.

11.81 Acredita-se que uma amostra de liga metálica contenha prata, bismuto e níquel. Explique como pode ser determinada qualitativamente a presença dos três metais.

11.82 Zinco(II) forma o íon complexo $Zn(OH)_4^{2-}$. Explique como esse fato pode ser utilizado para distinguirmos uma solução de $ZnCl_2$ de $MgCl_2$.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

11.83 Quando 10,0 mg de barbiturato de sódio se dissolve em 250 mL de solução, resulta em pH 7,71. A massa molar do barbiturato de sódio é 150 g·mol⁻¹. Determine (a) a porcentagem de íons barbiturato protonados; (b) o K_a do ácido barbitúrico.

11.84 Determine (a) o pH de uma solução de cloreto de hidroxilamônio 0,0240 M (mais comumentemente chamada de hidroxilamina hidroclorídrica); (b) o pH de Na_2CO_3(aq) 0,010 M.

11.85 Uma solução é preparada misturando-se 200 mL de Na_3PO_4(aq) 0,27 M e 150 mL de KCl(aq) 0,62 M. Qual é o pH da mistura?

11.86 (a) Qual é o pH de $NaCH_3CO_2$(aq) 0,037 M? (b) CH_3COOH(aq) 0,020 M? (c) 200 mL de CH_3COOH(aq) 0,020 M são adicionados a 150 mL da solução do ítem (a). Qual é o pH da mistura?

11.87 Uma amostra contendo 60,0 mL de $NaHCO_2$(aq) 0,10 M é misturada com 4,0 mL de HCl(aq) 0,070 M. Calcule o pH e a molaridade do HCOOH na solução contendo a mistura.

11.88 O ponto estequiométrico de uma titulação entre uma base fraca com um ácido forte ocorre próximo a pH = 4,0. Qual dos indicadores da Tabela 11.2 poderia ser utilizado para a verificação do ponto final?

11.89 Uma amostra de 20 mL de HCl(aq) 0,020 M foi titulada com KOH(aq) 0,035 M. Calcule o pH dos seguintes pontos da titulação e esboce a curva de pH: (a) sem adição de KOH; (b) adição de 5,0 mL de KOH(aq); (c) mais 5,0 mL de KOH(aq) (para um total de 10,0 mL); (d) adição de mais 5,0 mL de KOH(aq); (e) adição de mais 5,0 mL de KOH(aq). (f) Determine o volume de KOH necessário para atingir o ponto estequiométrico.

11.90 Uma garrafa velha na qual estava escrito "NaOH 6,0 M padronizado" foi encontrada no fundo do almoxarifado. Com o tempo, algum NaOH reagiu com o vidro e a solução não possui mais 6,0 M. Para determinar sua pureza, 5,0 mL da solução foi diluída a 100 mL e titulada até atingir o ponto estequiométrico com 11,8 mL de HCl(aq) 2,05 M. Qual a molaridade real do hidróxido de sódio?

11.91 (a) Que volume de $NaOH(aq)$ 0,0400 M é necessário para que uma titulação com 10,00 mL de $HBrO(aq)$ 0,0633 M atinja seu ponto estequiométrico? (b) Qual é o pH do ponto estequiométrico? (c) Utilize a Tabela 11.2 para sugerir um indicador apropriado.

11.92 O narcótico cocaína é uma base fraca com $pK_b = 5{,}59$. Calcule a razão entre a concentração da cocaína e a de seu ácido conjugado em uma solução de pH = 8,00.

11.93 Novocaína, que é utilizada pelos dentistas como anestésico local, é uma base fraca com $pK_b = 5{,}05$. O sangue tem um pH = 7,4. Qual é a razão entre as concentrações da Novocaína e seu ácido conjugado no fluxo sangüíneo?

11.94 Uma solução-tampão é preparada misturando-se 50,0 mL de $C_6H_5COOH(aq)$ 0,022 M e 20,0 mL de $NaC_6H_5CO_2(aq)$ 0,032 M. (a) Qual o pH da solução-tampão? (b) Qual é o valor do pH e sua mudança após a adição de 0,054 mmol de HCl à solução-tampão? (c) Qual seria a alteração do pH após a adição de 0,054 mmol HCl à água pura em lugar da solução-tampão? (d) Qual é o valor do pH e sua mudança após a adição de 10,0 mL $HCl(aq)$ 0,054 M à solução-tampão original?

11.95 Em 100 mL de uma solução-tampão formada por $CH_3COOH(aq)$ 0,150 M e $NaCH_3CO_2(aq)$ 0,50 M, qual é o pH antes e após adição de (a) 10,0 mL de $HCl(aq)$ 1,2 M; (b) 50,0 mL de $NaOH(aq)$ 0,094 M?

11.96 Para simular as condições do sangue, um sistema com tampão fosfato com pH = 7,40 é desejado. Qual massa de Na_2HPO_4 deve ser adicionada a 0,500 L de uma solução contendo $NaH_2PO_4(aq)$ 0,10 M para preparar tal tampão?

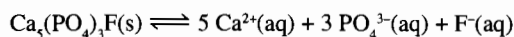
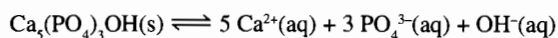
11.97 Descreva, com os cálculos necessários, o procedimento para o preparo de uma solução-tampão pH = 10,0, iniciando com Na_2CO_3 sólido e $NaHCO_3$ sólido.

11.98 Qual é a faixa ideal de pH para uma solução-tampão que utiliza HBrO e NaBrO como o par ácido-base?

11.99 A fluoretação do abastecimento de água de uma cidade produz uma concentração de íons fluoreto próximo a 5×10^{-5} mol·L^{-1}. Se a cidade for abastecida com água dura (a água contém íons Ca^{2+}), CaF_2 pode se precipitar durante o processo de fluoretação. Qual é a concentração máxima de íons Ca^{2+} que pode estar presente em solução para não ocorrer precipitação durante a fluoretação?

11.100 Os íons fluoreto presentes na água potável convertem a hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, dos dentes em fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. O K_{ps} dos dois compostos são, respectivamente, $1{,}0 \times 10^{-36}$ e $1{,}0 \times 10^{-60}$. Qual a solubilidade molar de cada substância? As solubilidades de equilíbrio a serem consideradas são

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$

$$Ca_5(PO_4)_3F(s) \rightleftharpoons 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,PO_4^{3-}(aq) + F^-(aq)$$

11.101 Indique se Ag_2CO_3 irá se precipitar em uma solução formada por uma mistura contendo 100 mL de $AgNO_3(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-4}$ M e 100 mL de $Na_2CO_3(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-4}$ M.

11.102 A 500 mL de uma solução aquosa ajustada a pH = 8,00, um estudante adicionou 1,36 mg de $ZnCl_2$. Ocorrerá o precipitado de $Zn(OH)_2$?

11.103 Qual precipitado de sulfeto irá se formar primeiro quando íons sulfeto são adicionados a uma solução contendo concentrações equimolares de Co^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}? Explique suas conclusões. Para CoS, $K_{ps} = 5 \times 10^{-22}$.

11.104 Decidimos utilizar a precipitação com sulfeto para separar os íons cobre(II) dos íons manganês(II) em uma solução contendo $Cu^{2+}(aq)$ 0,20 M e $Mn^{2+}(aq)$ 0,20 M. Determine a concentração do íon sulfeto que irá resultar na precipitação de um cátion (identifique o cátion), mas não de outro.

11.105 (a) Estime o pH da solução resultante da adição de 25,0 mL de $NaOH(aq)$ 0,150 M a 25,0 mL de $H_2SO_3(aq)$ 0,125 M. (b) Se adicionarmos mais 20,0 mL da solução de $NaOH(aq)$, qual passaria a ser o pH da solução?

11.106 (a) Estime o pH da solução resultante da adição de 12,50 mL de $HCl(aq)$ 0,0250 M a 25,0 mL de $Na_2S(aq)$ 0,0125 M. (b) Se adicionarmos 12,50 mL da solução de $HCl(aq)$, qual passaria a ser o pH da solução?

11.107 Qual o pH de cada ponto estequiométrico na titulação de $H_2SO_4(aq)$ 0,20 M com $NaOH(aq)$ 0,20 M?

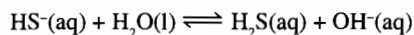
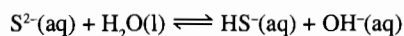
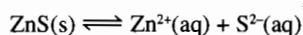
11.108 Qual é o volume (em litros) de uma solução saturada de sulfeto de mercúrio(II), HgS, com conteúdo médio de um íon de mercúrio(II), Hg^{2+}?

11.109 Freqüentemente é útil o conhecimento sobre a possibilidade de dois íons serem separados por precipitação seletiva de uma solução. Geralmente, uma separação 99% é considerada "separada". Considerando uma solução contendo $Pb^{2+}(aq)$ 0,010 M e $Ag^+(aq)$ 0,010 M, íons cloreto são adicionados a partir de uma solução de cloreto de sódio: (a) Determine a concentração de cloreto necessária para a precipitação de cada cátion. (b) Qual cátion irá precipitar primeiro? (c) Qual a molaridade do primeiro cátion a precipitar quando se inicia a precipitação do segundo cátion? (d) Determine a porcentagem do primeiro cátion que permanece na solução no início da precipitação do segundo.

11.110 Considere o equilíbrio

$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

$$S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

(a)Escreva a equação química do equilíbrio completo e determine a correspondente constante de equilíbrio. (b) Determine a solubilidade do ZnS em uma solução de $H_2S(aq)$ 0,1 M com o pH ajustado para 7,0. (c) Determine a solubilidade do ZnS em uma solução de $H_2S(aq)$ 0,1 M com o pH ajustado para 10,0.

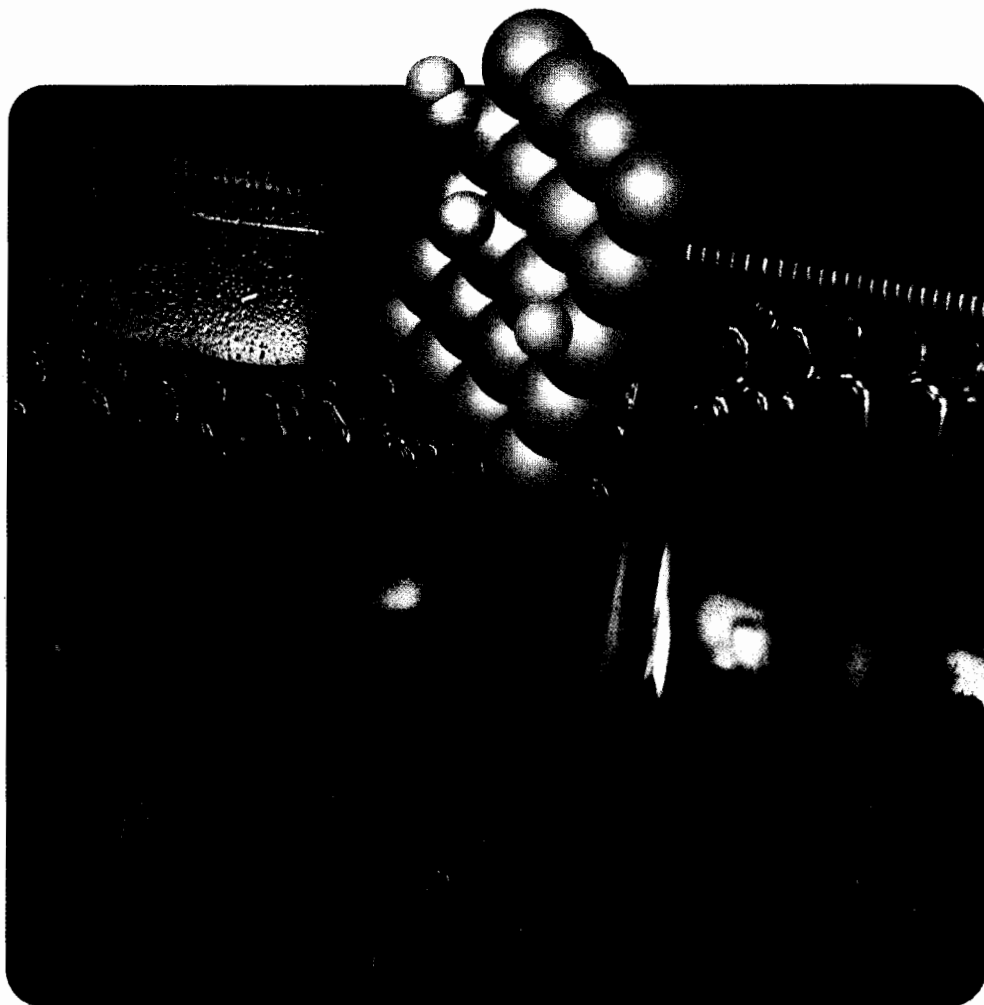
11.111 Utilizando os dados disponíveis nas tabelas e apêndices, calcule a energia livre padrão para a formação de $PbF_2(s)$.

11.112 (a) A 1,00 L de $Pb(NO_3)_2$ (aq) 1,00 M é adicionado 1,00 mol de $Cu(IO_3)_2$. Você espera que os íons Pb^{2+} desloquem quantitativamente os íons Cu^{2+} (> 99,99%) para formar iodato de chumbo(II)? Por que sim ou por que não? Fundamente sua resposta com um cálculo. (b) Qual será a concentração do IO_3^- quando essa solução atingir o equilíbrio? (c) Qual a energia livre padrão da reação do $Cu(IO_3)_2(s)$ com $Pb(NO_3)_2$ (aq)?

11.113 (a) Qual terá a maior solubilidade molar, Cu_2S ou CuS? (b) Qual será a razão entre os íons Cu^+ e os íons Cu^{2+} em uma solução preparada pela dissolução dos dois sólidos em água pura?

11.114 (a) Escreva a equação de dissolução do FeS em água pura. (b) Quais espécies contendo enxofre poderão estar presentes em solução? (c) Calcule as concentrações de todas as espécies que contenham enxofre presentes em uma solução quando FeS puro é dissolvido em água pura. (d) Qual é o pH de uma solução aquosa saturada de FeS? (e) Considerando os valores calculados no ítem (c), a equação como escrita no ítem (a) reflete com precisão o processo que realmente ocorre em solução quando o FeS(s) é dissolvido? Se não, qual seria a melhor representação para o equilíbrio da dissolução?

CAPÍTULO 12

O interior de um compartimento de uma bateria de chumbo-ácido enquanto está recebendo carga. A célula armazena energia quando é carregada e a libera quando é descarregada. As bolhas de gás hidrogênio se formam sobre a superfície das placas de chumbo pela redução dos íons hidrogênio em solução.

Por que precisamos conhecer este assunto?

Os tópicos descritos aqui poderão desvendar uma fonte praticamente inexaurível de energia limpa fornecida diariamente pelo sol. A chave é a eletroquímica, o estudo da interação da eletricidade e reações químicas. A eletroquímica permite-nos compreender como as reações químicas podem ser usadas para gerar eletricidade e como a eletricidade pode ser obtida através de reações químicas. Também pode ser usada para estabelecer uma escala de capacidade oxidante e redutora, e mostrar como dados compilados eletroquimicamente podem ser usados para fazer predições termodinâmicas.

O que precisamos conhecer previamente?

Este capítulo dá continuidade à discussão termodinâmica apresentada no Capítulo 7. Em particular, dá ênfase ao conceito de energia livre de Gibbs (Seção 7.11), sua relação com o trabalho não-expansivo máximo (Seção 7.13), e a relação da energia livre de reação e o quociente de reação (Seção 9.2). Uma revisão na introdução sobre reações redox na Seção K pode ser bastante útil. Para preparar-se para o tema eletrólise, reveja o tema estequiometria na Seção L.

Eletroquímica

Uma forma de obter a energia necessária para o futuro é encontrar maneiras efetivas de gerar eletricidade a partir das reações químicas. Fontes de eletricidade portáteis, mas eficientes, são necessárias para equipamentos pequenos, de corações artificiais e computadores de bolso, até automóveis elétricos e habitações espaciais. Veremos neste capítulo como as reações químicas — particularmente as reações redox — podem providenciar esta energia.

A **eletroquímica** é o ramo da química que trabalha com o uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade, e com o uso da eletricidade para forçar as reações químicas não-espontâneas acontecerem. **Técnicas eletroquímicas** — procedimentos baseados na eletroquímica — permitem que usemos equipamentos eletrônicos para monitorar as concentrações dos íons em solução. Podem ser usadas para monitorar a composição e o pH de soluções e para determinar o pK_a de ácidos. A eletroquímica também nos permite monitorar a atividade de nosso cérebro e coração (talvez enquanto estamos tentando aprender a química), o pH de nosso sangue e a presença de poluentes no nosso manancial de águas.

Equações redox

Já encontramos as reações redox na Seção K. Suas equações químicas podem ser complicadas para balancear, por isso foram desenvolvidas técnicas especiais para simplificar o procedimento. Estas técnicas são fundamentais para a discussão da geração de energia e da eletrólise.

12.1 As semi-reações

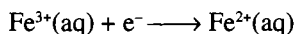
A chave para escrever e balancear equações de reações redox é considerar os processos de redução e de oxidação separadamente. Vamos considerar a oxidação (perda de elétrons) primeiro.

Para mostrar a remoção de elétrons de uma espécie que está sendo oxidada em uma reação redox, escrevemos a equação química para uma **semi-reação** de oxidação:

$$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(s) + 2\,e^-$$

Uma semi-reação é uma maneira *conceitual* de demonstrar uma oxidação: os elétrons nunca estão realmente livres. Por exemplo, quando o oxigênio é usado para oxidar o magnésio — como ocorre quando o magnésio queima no ar —, os elétrons movem-se diretamente dos átomos de magnésio para os de oxigênio adjacentes. O estado dos elétrons não é descrito nas semi-reações porque eles estão "em trânsito", e não têm um estado físico definido. Em uma semi-reação de oxidação, os elétrons perdidos sempre aparecem do lado direto da flecha. As espécies, reduzida e oxidada, juntas formam um **par redox**. Nesse exemplo, o par redox consiste do Mg^{2+} e Mg, e é indicado como Mg^{2+}/Mg. Um par redox tem a forma Ox/Red, onde Ox é a forma oxidada da espécie e Red é a forma reduzida.

Vamos agora raciocinar em termos de redução (ganho de elétrons) e, especificamente, sobre a redução de íons Fe^{3+} para íons Fe^{2+}. Para mostrar o ganho de elétrons por uma espécie que está sendo reduzida, escrevemos a correspondente semi-reação:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$$

Esta semi-reação também é conceitual: os elétrons nunca estão realmente livres. Em uma semi-reação de redução, os elétrons ganhos sempre aparecem do lado esquerdo da flecha. Neste exemplo, o par redox é Fe^{3+}/Fe^{2+}.

As semi-reações expressam as duas contribuições (oxidação e redução) a uma reação redox completa.

12.2 O balanceamento de equações redox

Balancear equações químicas do tipo redox pode ser um desafio real, especialmente quando a água está envolvida na reação e temos que incluir H_2O, H^+ ou OH^-. Nesses casos pode ser de ajuda balancear separadamente as semi-reações de oxidação e de redução e depois somar as duas semi-reações já balanceadas. Na última etapa, igualamos o número de elétrons perdidos na oxidação com o número de elétrons usados na redução. O número de elétrons nas duas semi-reações deve ser igualado porque elétrons não são criados nem destruídos em uma reação química. O procedimento é mostrado na Caixa de ferramentas 12.1 e ilustrado nos Exemplos 12.1 e 12.2.

A equação química de uma semi-reação de redução é adicionada à de uma semi-reação de oxidação para obter uma equação química balanceada para a reação redox.

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.1 Como balancear equações redox complicadas

O procedimento geral para balancear a equação química de uma reação redox é trabalhar com as semi-reações.

Passo 1 Identifique as espécies que sofrem oxidação e as que sofrem redução a partir das mudanças de seus números de oxidação.

Passo 2 Escreva duas equações-base (não-balanceadas) para as semi-reações de oxidação e redução.

Passo 3 Balanceie todos os elementos nas duas semi-reações, exceto o oxigênio e o hidrogênio.

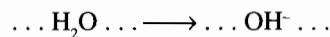
Passo 4 Em solução ácida, balanceie O pelo uso de H_2O; depois balancear H usando H^+. Em solução básica, balanceie O pelo uso de H_2O; balancear então H pela adição de H_2O do lado de cada semi-reação onde H seja necessário, e adicionar OH^- do lado oposto.

Quando adicionamos

$$\ldots OH^- \ldots \longrightarrow \ldots H_2O \ldots$$

estamos efetivamente adicionando um átomo de H do lado direito.

Quando adicionamos

$$\ldots H_2O \ldots \longrightarrow \ldots OH^- \ldots$$

estamos efetivamente adicionando um átomo de H do lado esquerdo. Observe que uma molécula de água é adicionada para cada átomo de hidrogênio necessário.

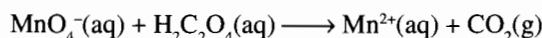
Passo 5 Balanceie as cargas elétricas pela adição de elétrons do lado esquerdo da reação de redução e do lado direito da reação de oxidação.

Passo 6 Multiplique todas as espécies, em uma ou em ambas as semi-reações, pelo fator que resulte em números iguais de elétrons nas duas semi-reações, e então some-as.

Finalmente, simplifique a aparência da equação pelo cancelamento das espécies que aparecem em ambos os lados da equação e assegure-se que, nos dois lados, os números de átomos e cargas foram balanceados.

EXEMPLO 12.1 Balanceando uma equação redox em solução ácida

Íons permanganato, MnO_4^-, reagem com ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, em solução aquosa ácida, produzindo íons manganês(II) e dióxido de carbono. A equação base é

$$MnO_4^-(aq) + H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$$ ⚠

Balanceie esta equação.

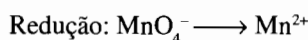
ESTRATÉGIA Trabalhe usando o procedimento mostrado na Caixa de ferramentas 12.1. Use a estratégia para uma solução ácida no passo 4.

SOLUÇÃO

Passo 1 Como o número de oxidação do manganês decresce de +7 para +2, o íon MnO_4^- é reduzido na reação. O número de oxidação do carbono aumenta de +3 para +4, então o ácido oxálico é oxidado.

Passo 2 Pela informação do passo 1, podemos escrever as equações-base para as semi-reações:

Redução: $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$ ⚠

Oxidação: $H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2$ ⚠

***Passo* 3** Agora balanceie todos os elementos exceto H e O:

$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$ ⚠

$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2$ ⚠

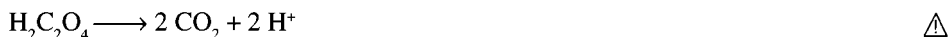
***Passo* 4** Balanceie os átomos de O usando H_2O:

$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ ⚠

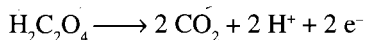
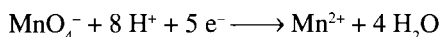
$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2$ ⚠

e balanceie os átomos de H em ambos os lados as semi-reações com H^+:

$MnO_4^- + 8\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ ⚠

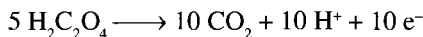
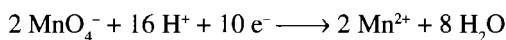
$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H^+$ ⚠

***Passo* 5** Agora balanceie as cargas elétricas:

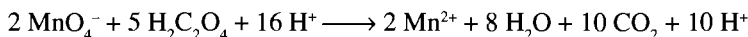
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

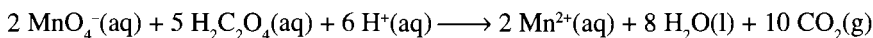
$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$

Neste ponto, é uma boa idéia conferir o número de elétrons perdidos ou ganhos em cada semi-reação para assegurar-se de que é igual à mudança no número de oxidação.

***Passo* 6** Iguale os elétrons transferidos nas duas semi-reações: multiplique a semi-reação do permanganato por 2 e a semi-reação do ácido oxálico por 5, de forma que 10 elétrons sejam transferidos em cada:

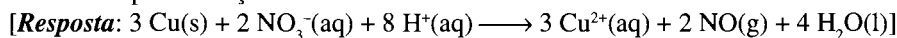
$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e^- \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

$5\ H_2C_2O_4 \longrightarrow 10\ CO_2 + 10\ H^+ + 10\ e^-$

Some agora as duas equações e cancele os elétrons:

$2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 16\ H^+ \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 10\ CO_2 + 10\ H^+$

Dez dos íons H^+ do lado esquerdo são cancelados por 10 H^+ da direita; então devemos adicionar os estados físicos das espécies, o que nos deixa com

$2\ MnO_4^-(aq) + 5\ H_2C_2O_4(aq) + 6\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l) + 10\ CO_2(g)$

Massa e carga estão balanceadas; assim, esta é a equação iônica totalmente balanceada como equação iônica.

AUTOTESTE 12.1A Quando um pedaço de cobre metálico é colocado em ácido nítrico diluído, nitrato de cobre(II) e óxido nítrico gasoso, NO, são formados. Escreva a equação química balanceada para a reação.

[***Resposta***: $3\ Cu(s) + 2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$]

AUTOTESTE 12.1B Quando permanganato de potássio acidificado é misturado a uma solução de ácido sulfuroso, H_2SO_3, são produzidos ácido sulfúrico e íons manganês(II). Escreva a equação química balanceada para a reação. Em solução aquosa acidificada o H_2SO_3 está presente como molécula não-ionizada e o ácido sulfúrico está presente como íon HSO_4^-.

EXEMPLO 12.2 Balanceando uma equação redox em solução básica

Os produtos da reação entre íons brometo e íons permanganato em solução aquosa básica são óxido de manganês(IV) sólido, MnO_2, e íons bromato. Balanceie a equação química para a reação.

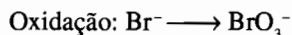
ESTRATÉGIA Trabalhe usando o procedimento mostrado na Caixa de ferramentas 12.1. Use a estratégia para uma solução básica no passo 4.

SOLUÇÃO

***Passo* 1** O número de oxidação do manganês muda de +7 no MnO_4^- para +4 no MnO_2, então o MnO_4^- é reduzido. O número de oxidação do bromo aumenta de −1 no Br^- para +5 no BrO_3^-, então o Br^- é oxidado.

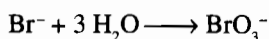
***Passo* 2** As equações-base para as semi-reações de oxidação e redução são:

Redução: $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$ ⚠

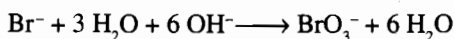
Oxidação: $Br^- \longrightarrow BrO_3^-$ ⚠

***Passo* 3** As duas equações estão balanceadas com respeito ao Mn e ao Br.

***Passo* 4** Balanceie primeiro os átomos de O usando H_2O:

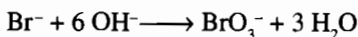
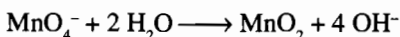
$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$ ⚠

$Br^- + 3\ H_2O \longrightarrow BrO_3^-$ ⚠

A seguir, balanceie H pela adição de H_2O no lado da equação que precisa de hidrogênio e OH^- do lado oposto da flecha:

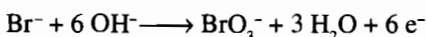
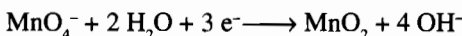
$MnO_4^- + 4\ H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2\ H_2O + 4\ OH^-$ ⚠

$Br^- + 3\ H_2O + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 6\ H_2O$ ⚠

Na parte final desta etapa, simplifique cada semi-reação pelo cancelamento das espécies iguais em lados opostos da flecha (no caso H_2O):

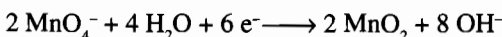
$MnO_4^- + 2\ H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$ ⚠

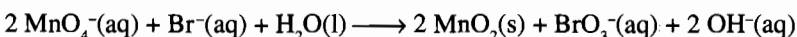
$Br^- + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\ H_2O$ ⚠

***Passo* 5** Balanceie agora as cargas elétricas usando elétrons:

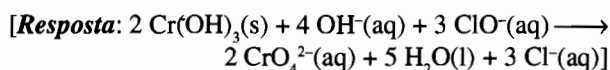
$MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$

$Br^- + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\ H_2O + 6\ e^-$

***Passo* 6** Para assegurar-se de que o mesmo número de elétrons aparece em ambas as semi-reações, multiplique a semi-reação de redução do manganês por 2:

$2\ MnO_4^- + 4\ H_2O + 6\ e^- \longrightarrow 2\ MnO_2 + 8\ OH^-$

$Br^- + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\ H_2O + 6\ e^-$

Seis elétrons são transferidos na equação para esta reação redox. Agora some as duas semi-reações; simplifique a equação pelo cancelamento das espécies que aparecem em ambos os lados (neste caso, elétrons, H_2O e OH^-) e coloque os símbolos de estado físico. Obtemos assim a equação totalmente balanceada:

$$2\ MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

AUTOTESTE **12.2A** Uma solução alcalina de íons hipoclorito reage com hidróxido de cromo(III) sólido para produzir íons cromato e íons cloreto. Escreva a equação química balanceada para a reação.

[***Resposta***: $2\ Cr(OH)_3(s) + 4\ OH^-(aq) + 3\ ClO^-(aq) \longrightarrow 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 5\ H_2O(l) + 3\ Cl^-(aq)$]

AUTOTESTE **12.2B** Quando íons hipoclorito são adicionados a uma solução de íons plumbito, $[Pb(OH)_3]^-$, em solução básica, são formados óxido de chumbo(IV) e íons cloreto. Escreva a equação química balanceada.

As células galvânicas

Uma das contribuições mais familiares da eletroquímica para o nosso dia a dia é a "bateria" usada no toca-fitas portátil, no CD player ou no computador portátil (*laptop*). Essa bateria é um exemplo de uma célula eletroquímica. Em geral, uma **célula eletroquímica** é um dispositivo no qual corrente — um fluxo de elétrons através de um circuito — é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para forçar a ocorrência de uma reação não-espontânea. Uma **célula galvânica** é uma célula eletroquímica* na qual uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica. Tecnicamente, uma "bateria" é uma coleção de células unidas em série, de forma que a voltagem produzida é a soma das voltagens de cada célula. O desenvolvimento de baterias de células mais eficientes necessárias para os computadores tipo *laptop* e para os veículos elétricos é um desafio real e o objetivo de intensas pesquisas.

As células galvânicas são também conhecidas como *células voltaicas*.

12.3 Exemplos de células galvânicas

Uma célula galvânica consiste de dois **eletrodos**, ou condutores metálicos, que fazem contato elétrico com o conteúdo da célula, e um **eletrólito**, um meio condutor iônico, dentro da célula. O eletrólito é tipicamente uma solução aquosa de um composto iônico, embora as células mais avançadas façam uso de uma variedades de materiais exóticos (ver Quadro 12.1).

Elétrons transportam cargas em um condutor metálico. Condutores metálicos incluem metais e o não-metal grafite.

Em uma célula galvânica, a oxidação ocorre em um eletrodo, e a espécie oxidada perde elétrons para o eletrodo. A redução acontece no outro eletrodo, onde a espécie que sofre redução coleta os elétrons do eletrodo (Fig. 12.1). Podemos imaginar a reação total como elétrons sendo empurrados para um eletrodo e puxados do outro eletrodo. Este processo de empurra-puxa resulta em um fluxo de elétrons no circuito externo que une os dois eletrodos. Com este arranjo, a energia da reação espontânea pode ser usada para realizar trabalho ou simplesmente ser dissipada como calor.

O eletrodo onde a oxidação ocorre é chamado de **ânodo**. O eletrodo no qual ocorre a redução é chamado de **cátodo**. Os elétrons que chegam ao cátodo são usados na semi-reação de redução. Uma célula galvânica comercial tem seu cátodo marcado como +. O ânodo é marcado com o sinal –. Quando usamos uma célula comercial podemos imaginar o eletrodo – (o ânodo) como a fonte de elétrons liberados pela reação da célula. Estes elétrons viajam através do circuito exterrio e entram outra vez na célula através do eletrodo + (o cátodo).

Imagine + como indicando a *adição* de elétrons à célula.

A **célula de Daniell** (ou pilha de Daniell) é um exemplo antigo de célula galvânica. Ela foi inventada pelo químico britânico John Daniell em 1836, quando o crescimento da telegra-

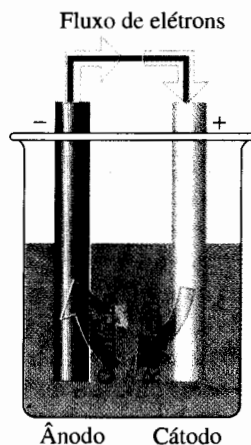



FIGURA 12.1 Em uma célula eletroquímica, uma reação tem lugar em duas regiões separadas. A oxidação ocorre em um dos eletrodos, e os elétrons viajam através de um circuito externo até o outro eletrodo, onde eles provocam a redução. O local da oxidação é chamado de ânodo e o da redução é chamado de cátodo.

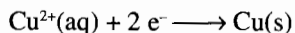
* N. de T. Também são chamadas de pilhas ou celas eletroquímicas.

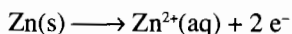
fia criou uma necessidade urgente por uma fonte de corrente elétrica confiável e estável. Daniell sabia que a reação redox

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad \textbf{(A)}$$

é espontânea, porque, quando um pedaço de metal zinco é colocado em uma solução aquosa de sulfato de cobre(II), o cobre metálico é depositado na superfície do zinco (Fig. 12.2). Em termos atômicos, quando a reação ocorre, elétrons são transferidos dos átomos de Zn para os íons Cu^{2+} através da solução (Fig. 12.3). Esses elétrons reduzem os íons Cu^{2+} a átomos de cobre, que aderem à superfície do zinco ou formam um sólido dividido finamente que se deposita no frasco. O pedaço de zinco desaparece vagarosamente enquanto seus átomos doam elétrons e formam íons Zn^{2+} que vão passando para a solução.

Embora os elétrons não tivessem ainda sido descobertos, Daniell teve a percepção de que poderia arranjar a reação para realizar trabalho, fazendo a separação das semi-reações de oxidação e de redução em sua célula. Ele montou o arranjo mostrado na Figura 12.4. A reação química é a mesma, mas os reagentes estão separados por uma vasilha porosa. Para que os elétrons passem dos átomos de zinco para os íons Cu^{2+}, eles devem passar através de um circuito externo (o fio e a lâmpada); e, à medida que eles vão de um eletrodo ao outro, podem ser usados para realizar trabalho acendendo a lâmpada. Os íons Cu^{2+} são convertidos a átomos de Cu em um dos compartimentos pela semi-reação de redução

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Os átomos de Zn são convertidos em íons Zn^{2+} no outro compartimento pela semi-reação de oxidação

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Os ânions deslocam-se para o ânodo para balancear as cargas dos íons Zn^{2+} formados pela oxidação do eletrodo de zinco. Os cátions movem-se para o cátodo para substituir as cargas dos íons Cu^{2+}que foram depositados como cobre metálico. Os íons movem-se entre os dois compartimentos (através da vasilha porosa) para prevenir o aumento de carga elétrica dentro dos compartimentos da célula e para completar o circuito elétrico. A inspiração de Daniell e seus contemporâneos, de separar fisicamente as semi-reações, mudou o curso da história da tecnologia por tornar viável a fabricação de fontes portáteis de eletricidade.

Os eletrodos na célula de Daniell são feitos dos metais envolvidos na reação. Entretanto, nem todas as reações de eletrodo envolvem diretamente um sólido condutor. Por exemplo, a redução $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$ envolve um gás, por isso é necessário usar um condutor metálico quimicamente inerte, tal como um metal não-reativo ou grafite, para fornecer ou remover os elétrons do compartimento. A platina é costumeiramente usada para o eletrodo, e

FIGURA 12.2 (a) Quando uma placa de zinco é colocada em um béquer com uma solução de sulfato de cobre(II), o cobre é depositado sobre o zinco e íons cobre(II) azuis são gradualmente substituídos por íons zinco incolores. (b) O resíduo no béquer é o cobre metálico. Nenhum íon cobre pode ser mais visto na solução. Veja na Figura 12.3 uma visão em nível atômico para o processo envolvido.

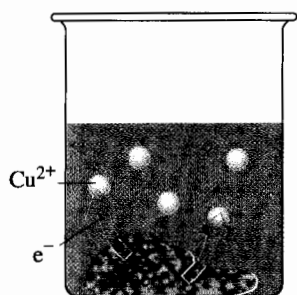



FIGURA 12.3 Neste béquer, o zinco está em pedaços soltos, mas a mesma reação mostrada na Fig. 12.2 acontece ao acaso em toda a superfície do zinco enquanto os elétrons são transferidos para os íons Cu^{2+} da solução.

o gás hidrogênio é borbulhado sobre ele, sendo então mergulhado na solução que contém íons hidrogênio. Este arranjo é conhecido como **eletrodo de hidrogênio**.

Em uma célula galvânica, uma reação química espontânea puxa elétrons da célula através do cátodo, o local da redução, e os libera no ânodo, o local da oxidação.

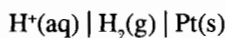
12.4 A notação para células

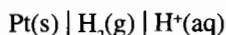
Uma notação resumida muito útil é usada para especificar a estrutura dos compartimentos dos eletrodos em células galvânicas. Os dois eletrodos na célula de Daniell, por exemplo, são escritos

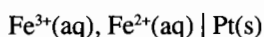
$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \qquad Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

Observe que a ordem é reagente | produto, para cada semi-reação.

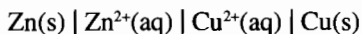
Cada barra vertical representa uma interface entre as fases, nesse caso entre o metal sólido e os íons em solução. Por exemplo, um eletrodo de hidrogênio construído com platina pode ser escrito

$H^+(aq) \mid H_2(g) \mid Pt(s)$

quando age como cátodo (e H^+ é reduzido) e

$Pt(s) \mid H_2(g) \mid H^+(aq)$

quando age como ânodo (e H_2 é oxidado). Um eletrodo consistindo de um fio de platina mergulhado em uma solução de íons ferro(II) e ferro(III) é escrito como

$Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq) \mid Pt(s)$

Nesse caso, as espécies oxidada e reduzida estão ambas na mesma fase; então, uma vírgula é usada para separá-las ao invés da barra.

A estrutura da célula é descrita escrevendo-se o **diagrama de célula**, uma combinação da notação dos dois eletrodos. O diagrama de célula para a célula de Daniell, por exemplo, é

$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \mid Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

Na célula de Daniell, as soluções de sulfato de zinco e de sulfato de cobre(II) se encontram dentro da barreira porosa para completar o circuito. Entretanto, quando íons diferentes misturam-se, isto afeta a voltagem medida de tão variadas maneiras, que são difíceis de prever. Para prevenir a mistura das soluções, os químicos usam uma **ponte salina** para unir os dois compartimentos de eletrodo e completam assim o circuito elétrico. Uma ponte salina típica consiste de um gel contendo uma solução salina aquosa concentrada em um tubo em forma de ponte (Fig. 12.5). A ponte permite o fluxo de íons, e assim completa o circuito elétrico, mas são íons que não afetam a reação da célula (quase sempre é usado KCl). Uma ponte salina é indicada por duas barras verticais (||), e o arranjo da Figura 12.5 é escrito como

$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

FIGURA 12.4 A célula de Daniell consiste de eletrodos de cobre e de zinco, mergulhados em soluções de sulfato de cobre(II) e sulfato de zinco, respectivamente. As duas soluções fazem contato através da vasilha porosa, que permite que os íons atravessem para completar o circuito elétrico.

Um eletrodo é escrito representando-se por | as interfaces entre as fases. Um diagrama de célula mostra o arranjo físico das espécies e interfaces, com a ponte salina indicada por ||.

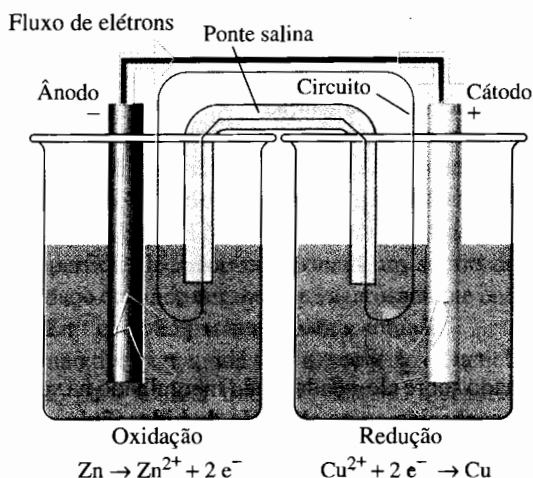



FIGURA 12.5 Elétrons deixam uma célula galvânica no ânodo (–), atravessam o circuito externo, e reentram na célula pelo cátodo (+). A fonte dos elétrons é a oxidação no ânodo; os elétrons passam pelo circuito externo e provocam a redução no cátodo. O circuito é completado internamente na célula pela migração dos íons através da ponte salina. Uma ponte salina é desnecessária quando os dois eletrodos compartilham um eletrólito comum.

AUTOTESTE **12.3A** Escreva o diagrama para uma célula que tem um eletrodo de hidrogênio à esquerda, e um eletrodo ferro(II)-ferro(III) à direita, e inclui uma ponte salina.

[***Resposta***: Pt(s) | H_2(g) | H^+(aq) || Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq) | Pt(s)]

AUTOTESTE **12.3B** Escreva o diagrama para uma célula que tem um fio de manganês mergulhado em uma solução de íons manganês(II) à esquerda, uma ponte salina e um eletrodo cobre (II)-cobre(I) com um fio de platina do lado direito.

12.5 O potencial de célula

O **potencial de célula**, *E*, é uma medida da habilidade da reação da célula de empurrar e puxar elétrons através de um circuito. Uma reação com muito poder de empurrar e puxar elétrons gera um alto potencial de célula (uma alta voltagem). Uma reação com pequeno poder de empurrar e puxar, tal como uma reação próxima ao equilíbrio, gera somente um pequeno potencial (uma baixa voltagem). Uma bateria descarregada é uma célula na qual a reação está no equilíbrio, de modo que perdeu o poder de mover elétrons e tem potencial igual a 0.

O potencial de célula também é chamado de *força eletromotriz* (fem) da célula ou, mais coloquialmente, sua *voltagem*.

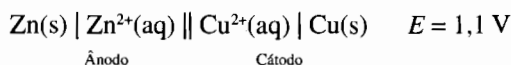
A unidade no SI para o potencial é o volt (V). Um volt é definido de forma que uma carga de um coulomb atravessando uma diferença de potencial de um volt libere um joule de energia:

Um coulomb é a carga liberada por uma corrente de um ampère fluindo durante um segundo: 1 C = 1 A·s.

$$1\ \text{V·C} = 1\ \text{J}$$

Potenciais de célula são medidos com voltímetros eletrônicos (Fig. 12.6). Podemos experimentalmente decidir com facilidade qual eletrodo é o cátodo e qual é o ânodo, conectando um voltímetro à célula e verificando qual dos terminais é positivo. Então, escrevemos o diagrama da célula com o ânodo (–) do lado esquerdo e o cátodo (+) do lado direito, como em

Anteriormente eles eram medidos com um aparelho chamado *potenciômetro*, mas equipamentos eletrônicos são mais confiáveis e fáceis de interpretar.

$$\underset{\text{Ânodo}}{Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)}\ ||\ \underset{\text{Cátodo}}{Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)} \qquad E = 1{,}1\ \text{V}$$

Na realidade, podemos antecipar esse resultado experimental porque sabemos, por outros experimentos, que os íons cobre são reduzidos pelo zinco (reação A), de forma que podemos esperar que o eletrodo de cobre seja o cátodo (o local da redução).

O potencial de célula é uma indicação do poder de empurrar e puxar elétrons de uma reação em uma célula eletroquímica. Células galvânicas são escritas com o cátodo (o local da redução) do lado direito.

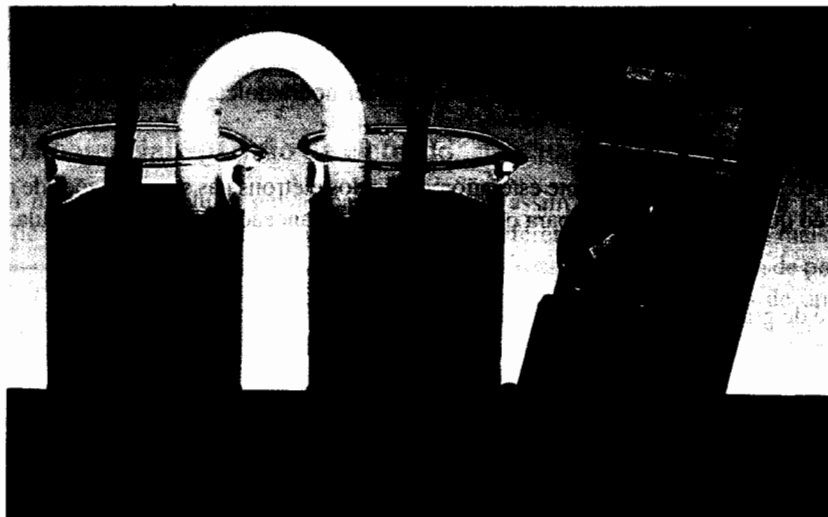



FIGURA 12.6 O potencial de célula é medido com um voltímetro eletrônico, um aparelho que usa uma quantidade de corrente desprezível de forma que a célula não sofre mudança durante a medição. O visor mostra um valor positivo quando o terminal + do medidor é conectado ao cátodo da célula galvânica. A ponte salina completa o circuito elétrico dentro da célula.

12.6 O potencial de célula e a energia livre de reação

O potencial da célula é análogo ao potencial gravitacional. O trabalho máximo que um peso caindo pode realizar é igual a sua massa vezes a diferença no potencial gravitacional. Similarmente, o trabalho máximo que um elétron pode realizar é igual a sua carga vezes a diferença de potencial elétrico através do qual ele passa. Para interpretar esta idéia em termos de termodinâmica, retornemos à Seção 7.13 na qual vimos que o valor de ΔG fornecia a quantidade máxima de trabalho não-expansivo que pode ser obtido de um processo à temperatura e pressão constantes. Como explicado lá, trabalho sem expansão é qualquer trabalho que não resulte de uma mudança no volume. Por exemplo, trabalho elétrico e trabalho mecânico, tal como contração muscular, são tipos de trabalhos sem expansão. Nossa tarefa imediata é encontrar uma relação entre a propriedade termodinâmica (a energia livre de uma reação) e a propriedade eletroquímica (o potencial de célula produzido pela reação).

Como fazemos isso?

Primeiro vamos considerar as informações termodinâmicas. Vimos na Seção 7.13 (Eq. 22) que a energia livre de reação é o trabalho máximo sem expansão que uma reação pode realizar à pressão e temperatura constantes:

$$\Delta G_r = w_e$$

Vamos agora considerar a parte elétrica do cálculo. O trabalho realizado quando n mols de elétrons atravessam uma diferença de potencial E é a sua carga vezes a diferença de potencial. A carga de um elétron é $-e$; a carga de um mol de elétrons é $-eN_A$; assim a carga de n mols é $-neN_A$. Então o trabalho realizado é

$$w_e = -neN_AE$$

A **constante de Faraday**, F, é a magnitude da carga contida em um mol de elétrons (o produto da carga elementar e pela constante de Avogadro N_A):

A carga elementar, e, é igual a $1{,}602177 \times 10^{-19}$ C.

$$F = eN_A \qquad (1)$$

Seu valor numérico é $9,6485 \times 10^4$ C·mol^{-1}. Então podemos escrever a equação prévia como

$$w_e = -nFE$$

Quando esta equação é combinada com a equação termodinâmica, obtemos

$$\Delta G_r = -nFE \qquad (2)$$

O n nesta expressão é o coeficiente estequiométrico dos elétrons nas semi-reações de redução e oxidação que são combinadas para obter a equação balanceada da reação na célula.

A Eq. 2 é de grande importância porque ela relaciona a informação termodinâmica que estamos obtendo desde o Capítulo 6 e a informação eletroquímica que estamos começando a desenvolver neste capítulo. Ela é uma ponte quantitativa entre a termodinâmica e a eletroquímica. Devemos observar, entretanto, que há uma consideração escondida nesta derivação. Trabalho *máximo* sem expansão é obtido quando uma célula é operada *reversivelmente*. De modo que, a Eq. 2 *aplica-se somente quando o poder de empurrar de uma célula é balanceado contra uma fonte externa de potencial.* Para obter o E para usá-lo na Eq. 2, devemos medi-lo em um arranjo no qual o potencial aplicado balanceia *exatamente* o potencial gerado pela célula. Uma *célula de trabalho*, de fato um produtor de corrente, como uma célula de um gravador cassete, irá produzir um potencial que é menor que o predito pela Eq. 2. Ela não pode produzir tanta quantidade de trabalho: a *energia* liberada deve ser a mesma, mas alguma é perdida — desperdiçada — como calor ao invés de trabalho. Entretanto, as células eletroquímicas são mais eficientes que as reações de combustão, e a pesquisa sobre o desenvolvimento de células a combustível é intensa (ver Quadro 12.2).

◀◀ Lembre-se da definição de reversibilidade da Seção 6.7, que requer que a força de empurrar do sistema seja balanceada contra uma força igual e oposta.

EXEMPLO 12.3 Estimando a energia livre de reação a partir do potencial de célula

Uma aplicação da Eq. 2 é a determinação da energia livre de reação — uma quantidade termodinâmica — a partir do potencial de célula, uma quantidade elétrica. Considere de novo a equação química para a reação da célula de Daniell (reação A). Para esta reação, $n = 2$ porque 2 mols de elétrons migram do Zn para o Cu; e medimos $E = 1,1$ V. Segue-se que

$$\Delta G_r = -nFE = -2 \times (9,65\ 10^4\ \text{C·mol}^{-1}) \times (1,1\ \text{V})$$
$$= -2,1 \times 10^5\ \text{C·V·mol}^{-1}$$

Como 1 C·V = 1 J, concluímos que a energia livre da reação é cerca de –210 kJ·mol^{-1}.

AUTOTESTE **12.4A** A reação que ocorre em uma célula nicad (níquel-cádmio) usada como bateria em um computador tipo *laptop* é $Cd(s) + 2\ Ni(OH)_3(s) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$ e o potencial de célula da bateria é 1,25 V. Qual é a energia livre da reação?

[***Resposta***: –241 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE **12.4B** A reação que ocorre em uma célula da bateria de prata, usada em algumas câmaras e relógios de pulso, é $Ag_2O(s) + Zn(s) \longrightarrow 2\ Ag(s) + ZnO(s)$, e o potencial da célula da bateria é 1,6 V. Qual é a energia livre da reação?

Normalmente usamos a Eq. 2 para a energia livre *padrão* de reação, $\Delta G_r°$, quando torna-se

$$\Delta G_r° = -nFE° \qquad (3)$$

Nessa expressão, $E°$ é o **potencial-padrão da célula**, o potencial medido quando todas as espécies que tomam parte estão em seu estado-padrão. Na prática, isso significa que todos os gases estão a 1 bar e os íons estão a 1 mol·L^{-1}. Por exemplo, para medir o potencial-padrão da célula de Daniell, devemos usar $CuSO_4$(aq) 1 M em um compartimento eletródico e $ZnSO_4$(aq) 1 M no outro.

O valor de $\Delta G_r°$ depende dos coeficientes estequiométricos na equação química e, multiplicando todos os coeficientes por 2, também dobramos o valor de $\Delta G_r°$. Entretanto, $E°$ não muda, porque o fator n leva em conta qualquer mudança nos coeficientes. Assim, multiplicando todos os coeficientes por 2, duplicamos $\Delta G_r°$ e n, e $E° = -\Delta G_r°/nF$ não muda.

Mais precisamente, todos os solutos deveriam ter atividade unitária, e não molaridade unitária. As atividades diferem significativamente das molaridades em uma solução eletrolítica pois os íons interagem em distâncias grandes. Entretanto, ignoramos esta complicação aqui.

O potencial de célula e a energia livre de reação estão relacionados pela Eq. 2 ($\Delta G_r = -nFE$) e seus valores-padrão pela Eq. 3 ($\Delta G_r^o = -nFE^o$). O valor do potencial de célula é independente de como a equação química é escrita.

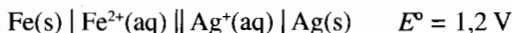
12.7 Os potenciais-padrão de eletrodo

Existem milhares de células galvânicas possíveis, e assim muitos milhares de potenciais-padrão de células. Ao invés de imaginar todas essas diferentes células, é muito mais simples imaginar cada eletrodo como fazendo uma contribuição característica chamada de **potencial-padrão**, E^o. Cada potencial-padrão é a medida do poder de puxar elétrons de uma semi-reação de redução em um único eletrodo. Em uma célula galvânica os dois eletrodos puxam em direções opostas, de forma que o poder total da célula, medido através do potencial-padrão da célula, é a *diferença* entre os potenciais-padrão dos dois eletrodos (Fig.12.7). A diferença é escrita como

O potencial-padrão é muitas vezes chamado de *potencial-padrão de redução* ou *potencial-padrão do eletrodo*.

$$E^o = E^o(\text{cátodo}) - E^o(\text{ânodo}) \quad (4)$$

Por exemplo, o potencial-padrão da célula

$$Fe(s)\,|\,Fe^{2+}(aq)\,||\,Ag^{+}(aq)\,|\,Ag(s) \qquad E^o = 1{,}2\ V$$

pode ser entendido como proveniente das contribuições dos potenciais do eletrodo de prata e do eletrodo de ferro sob condições-padrão:

$$E^o = E^o(Ag^+, Ag) - E^o(Fe^{2+}, Fe)$$

Para o potencial-padrão $E^o(Ag^+, Ag)$, por exemplo, os íons prata devem estar presentes a 1 $mol \cdot L^{-1}$. Note que identificamos o par responsável pelo potencial dando entre parênteses as espécies oxidada e reduzida (nesta ordem).

O problema com esse procedimento é que só podemos conhecer o potencial *total* da célula, e não a contribuição de cada eletrodo individualmente. Um voltímetro colocado entre os dois eletrodos de uma célula galvânica mede a *diferença* de seus potenciais, e não seus valores individuais. Para sanar esta dificuldade, estabelecemos arbitrariamente o potencial-padrão de um eletrodo particular, o eletrodo de hidrogênio, igual a zero em todas as temperaturas:

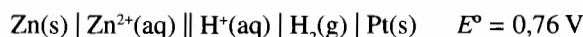
$$E^o(H^+, H_2) = 0$$

O eletrodo de hidrogênio é, então, usado para definir o potencial-padrão de qualquer outro eletrodo. Por exemplo, para encontrar o potencial-padrão de um eletrodo de zinco, medimos o

FIGURA 12.7 O potencial da célula pode ser entendido como sendo a diferença entre os potenciais produzidos pelos dois eletrodos. O potencial da célula é positivo se o eletrodo à direita no diagrama da célula (o cátodo) produz um potencial maior que o eletrodo da esquerda (o ânodo), como indicado aqui.

Observe que as barras verticais no diagrama seguem o esquema físico da célula.

potencial da célula no qual o eletrodo de hidrogênio é um dos eletrodos e o eletrodo de zinco é o outro:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)\,||\,H^{+}(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt(s) \qquad E° = 0{,}76\ V$$

O valor obtido aqui, como todos os valores nesse texto, é para 25°C. Como, de acordo com a convenção, o eletrodo de hidrogênio contribui com 0 para o potencial-padrão da célula, o potencial-padrão da célula, 0,76 V, pode ser atribuído totalmente ao eletrodo de zinco. Mais ainda, como é conhecido experimentalmente que o eletrodo de zinco é o ânodo, seu potencial-padrão é subtraído daquele do hidrogênio:

$$E°(H^{+}, H_2) - E°(Zn^{2+}, Zn) = 0{,}76\ V$$

Em conseqüência

$$E°(Zn^{2+}, Zn) = -\,0{,}76\ V$$

Indicamos o potencial-padrão do eletrodo de zinco a 25°C como sendo – 0,76 V.

Potenciais-padrão podem ser tanto positivos como negativos. Quanto mais positivo o potencial, maior será o poder de *puxar* da semi-reação de redução, e então maior será a tendência da redução ocorrer neste eletrodo (Fig. 12.8). Mais formalmente: quanto mais positivo o potencial, mais negativa será a energia livre da semi-reação, então maior será a tendência da espécie em *adquirir* elétrons (relativa ao H^{+}). Em contraste, um potencial-padrão negativo indica uma energia livre de reação positiva. Nesse caso, a semi-reação tem uma tendência espontânea para *descartar* elétrons (relativa ao H_2). Em outras palavras, a espécie tem maior poder de *empurrar* elétrons do que o H_2 (Fig. 12.9).

A Tabela 12.1 dá uma seleção de potenciais-padrão (a 25°C); uma lista maior pode ser encontrada no Apêndice 2B. Os potenciais-padrão dos elementos variam de forma complicada através da Tabela Periódica (Fig. 12.10). Entretanto, os mais negativos — as espécies com maior poder de empurrar — são normalmente encontrados próximo ao lado esquerdo da Ta-

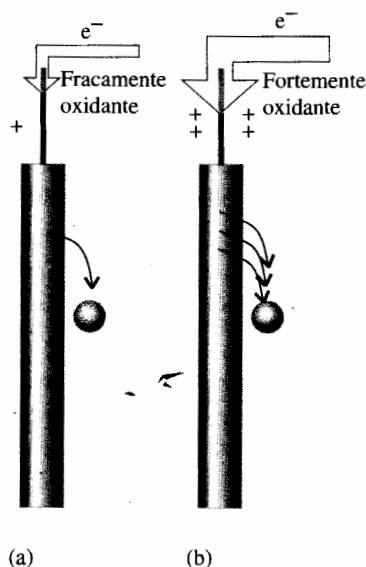



FIGURA 12.8 (a) Um par que tem um pequeno potencial positivo tem um pequeno poder de puxar elétrons (é um fraco receptor de elétrons) relativamente aos íons hidrogênio e então é um fraco agente oxidante. (b) Um par com um alto potencial positivo tem forte poder de puxar (é um forte receptor de elétrons) e é um forte agente oxidante. As esferas representam cátions formados quando os átomos são oxidados.

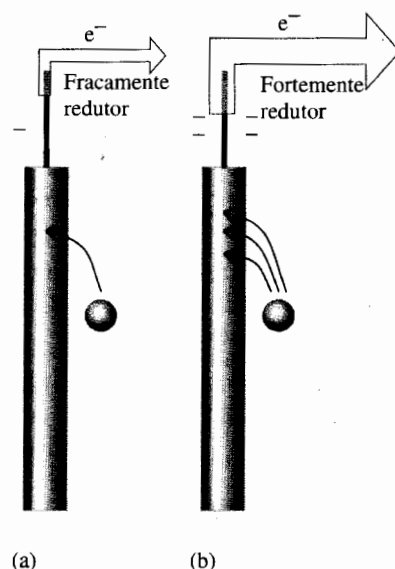



FIGURA 12.9 (a) Um par que tem um pequeno potencial negativo tem um pobre poder de empurrar elétrons (é um fraco doador de elétrons) relativamente aos íons hidrogênio e então é um fraco agente redutor. (b) Um par com um potencial muito negativo tem forte poder de empurrar (é um forte doador de elétrons) e é um forte agente redutor. As esferas representam cátions que se depositam sobre o eletrodo quando os átomos são reduzidos.

TABELA 12.1 Potenciais-padrão a 25°C*

Espécies†	Semi-reação de redução	$E°$, V
A forma oxidada é fortemente oxidante		
F_2/F^-	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+ 2,87
Au^+/Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+ 1,69
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+ 1,61
$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O$	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+ 1,51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+ 1,33
$O_2, H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+ 1,23; + 0,82 a pH = 7
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+ 1,09
$NO_3^-, H^+/NO, H_2O$	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+ 0,96
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+ 0,80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+ 0,77
I_2/I^-	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+ 0,54
$O_2, H_2O/OH^-$	$O_2(g) + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+ 0,40; + 0,82 a pH =7
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+ 0,34
$AgCl/Ag, Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+ 0,22
H^+/H_2	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, por definição
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	– 0,04
$O_2, H_2O/HO_2^-, OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	– 0,08
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(g) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	– 0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(g) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	– 0,14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(g) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	– 0,44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	– 0,76
$H_2O/H_2, OH^-$	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	– 0,83; – 0,42 a pH =7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	– 1,66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	– 2,36
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	– 2,71
K^+/K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	– 2,93
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	– 3,05
A forma reduzida é fortemente redutora		

* Para um tabela mais abrangente, veja Apêndice 2B.
† Na notação X/Y, X é a espécie oxidada (o reagente, o agente oxidante) e Y é a espécie reduzida (o produto, o agente redutor) na semi-reação.

bela Periódica, e os mais positivos — as espécies que mais puxam elétrons — são encontradas próximo ao canto direito superior.

O potencial-padrão de um eletrodo é o potencial-padrão de uma célula na qual o outro eletrodo é um eletrodo de hidrogênio. Este último é definido com tendo potencial zero. Se o eletrodo de teste é o ânodo, então ele tem potencial negativo, se ele é o cátodo, então seu potencial-padrão é positivo.

EXEMPLO 12.4 Deduzindo o potencial-padrão de um eletrodo

O potencial-padrão de um eletrodo de zinco é – 0,76 V e o potencial-padrão da célula

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)\,||\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)$$

é 1,10 V. Qual é o potencial-padrão do eletrodo de cobre?

ESTRATÉGIA O potencial-padrão de um dos eletrodos e o potencial da célula são conhecidos; o valor para o outro eletrodo pode ser calculado a partir deles. O diagrama da

FIGURA 12.10 A variação dos potenciais-padrão através dos grupos principais da Tabela Periódica. Observe que os valores mais negativos ocorrem no bloco *s* e que os mais positivos estão próximos ao flúor.

							He
Li −3,05	Be [illegible]	B	C	N	O +1,23		Ne
Na −2,71	Mg −2,36	Al [illegible]	Si	P	S [illegible]	Cl +1,36	Ar
K −2,93	Ca −2,87	Ga −0,49	Ge	As	Se −0,67	Br +1,09	Kr
Rb −2,93	Sr −2,89	In −0,34	Sn −0,14	Sb	Te −0,84	I +0,54	Xe
Cs −2,92	Ba −2,91	Tl −0,34	Pb −0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn
Fr	Ra −2,92						

célula indica qual dos eletrodos é o ânodo (o local da oxidação, o do lado esquerdo) e qual é o cátodo (o local da redução, o da direita). A diferença dos potenciais-padrão $E°$(cátodo) – $E°$(ânodo), é igual ao potencial total da célula.

SOLUÇÃO O eletrodo de zinco é o ânodo, assim o zinco é oxidado e o cobre é reduzido. O potencial-padrão do zinco é – 0,76 V. O eletrodo de cobre deve contribuir com o potencial necessário para que o potencial da célula seja 1,10 V:

$$E°(Cu^{2+}, Cu) - E°(Zn^{2+}, Zn) = 1,10\ V$$

Então

$$E°(Cu^{2+}, Cu) = 1,10\ V + E°(Zn^{2+}, Zn) = 1,10\ V - 0,76\ V$$
$$= +\ 0,34\ V$$

AUTOTESTE **12.5A** O potencial-padrão do eletrodo Ag^+/Ag é + 0,80 V, e o potencial-padrão da célula $Pt(s) \mid I_2(s) \mid I^-(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$ é 0,26 V a mesma temperatura. Qual é o potencial-padrão do eletrodo I_2/I^-?

[***Resposta***: + 0,54 V]

AUTOTESTE **12.5B** O potencial-padrão do eletrodo Fe^{2+}/Fe é – 0,44 V e o potencial-padrão da célula $Fe(s) \mid Fe^{2+}(aq) \parallel Pb^{2+}(aq) \mid Pb(s)$ é 0,31 V. Qual é o potencial-padrão do eletrodo Pb^{2+}/Pb?

12.8 O significado dos potenciais-padrão

Os potenciais-padrão têm muitos usos e são fatores importantes no projeto de células (também chamadas de pilhas) comerciais (Quadro 12.1 e Tabela 12.2). O sinal negativo do potencial-padrão do zinco, – 0,76 V, nos informa que, sob as condições-padrão, o zinco, com seu grande poder de puxar elétrons em relação ao hidrogênio, tem tendência a reduzir os íons hidrogênio para hidrogênio gasoso e que a reação

$$Zn(s) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

é espontânea. Reciprocamente, o potencial-padrão positivo do eletrodo de cobre, + 0,34 V, nos indica que o hidrogênio tende a reduzir os íons cobre e que a reação

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\ H^+(aq)$$

é espontânea.

Podemos agora prever que magnésio, ferro, índio, estanho, chumbo e outros metais com potenciais-padrão negativo têm uma tendência termodinâmica a reduzir os íons hidrogênio a hidrogênio gás, em solução ácida 1 M enquanto são oxidados. Por outro lado, os metais com potencial-padrão positivo (os que estão acima do hidrogênio na tabela) não podem reduzir íons hidrogênio sob condições-padrão (H_2 tem um poder maior de empurrar elétrons), sabemos que eles não podem produzir gás hidrogênio quando em solução ácida 1 M. Por exemplo, cobre e metais nobres, como prata, platina e ouro, não são oxidados pelos íons hidrogênio. Na realidade, seus cátions podem ser *reduzidos* pelo gás hidrogênio.

Uma tendência termodinâmica nem sempre se realiza na prática, freqüentemente porque a reação é muito lenta ou porque uma camada protetora de óxido é formada. Por exemplo, o potencial-padrão do alumínio (– 1,66 V) sugere que, como o magnésio, ele deveria produzir hidrogênio gasoso com ácido. O alumínio pode ser oxidado pelo ácido clorídrico. Entretanto, ele não reage com o ácido nítrico, mais fortemente oxidante, porque todos os íons Al^{3+} formados no ácido nítrico imediatamente formam uma camada de óxido insolúvel sobre a superfície do metal. Esta camada previne futuras reações, e dizemos que o metal foi **passivado**, ou protegido de futuras reações, por um filme na superfície. A passivação do alumínio é de grande importância comercial, porque habilita um metal, que seria reativo, a ser usado, entre outras coisas, para aviões e janelas em edifícios.

Em geral, qualquer metal que forma um óxido que ocupa mais espaço que o metal que ele substitui, serve como um **óxido protetor**, um óxido que protege o metal de futura oxidação (Fig. 12.11). Os metais zinco e cromo são depositados sobre o ferro para protegê-lo da oxidação, embora tenham potencial-padrão mais negativo que o ferro. O zinco e o cromo formam óxidos protetores que inibem a oxidação.

Um metal com potencial-padrão negativo tem uma tendência termodinâmica de reduzir íons hidrogênio em solução; os íons de um metal, que tem potencial-padrão positivo, têm a tendência de serem reduzidos pelo gás hidrogênio.

TABELA 12.2 Reações em baterias comerciais

Células primárias	
seca	$Zn(s) \mid ZnCl_2(aq), NH_4Cl(aq) \mid MnO(OH)(s) \mid MnO_2(s) \mid$ grafite, 1,5 V Ânodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ seguida por: $Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$ Cátodo: $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(aq)$ seguida por: $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(g)$
alcalina	$Zn(s) \mid ZnO(s) \mid OH^-(aq) \mid Mn(OH)_2(s) \mid MnO_2(s) \mid$ grafite, 1,5 V Ânodo: $Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$ Cátodo: $MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq)$
prata	$Zn(s) \mid ZnO(s) \mid KOH(aq) \mid Ag_2O(s) \mid Ag(s) \mid$ aço, 1,6 V Ânodo: $Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$ Cátodo: $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + 2\,OH^-(aq)$
Células secundárias	
chumbo-ácido	$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H^+(aq), HSO_4^-(aq) \mid PbO_2(s) \mid PbSO_4(s) \mid Pb(s)$, 2 V Ânodo: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^-$ Cátodo: $PbO_2(s) + 3\,H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$
nicad	$Cd(s) \mid Cd(OH)_2(s) \mid KOH(aq) \mid Ni(OH)_3(s) \mid Ni(OH)_2(s) \mid Ni(s)$, 1,25 V Ânodo: $Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$ Cátodo: $2\,Ni(OH)_3(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq)$
sódio-enxofre	$Na(l) \mid Na^+(\text{solução}) \parallel S^{2-}(\text{solução}) \mid S(l)$, 2,2 V Ânodo: $2\,Na(l) \longrightarrow 2\,Na^+(\text{solução}) + 2\,e^-$ Cátodo: $S_8(l) + 16\,e^- \longrightarrow 8\,S^{2-}(\text{solução})$

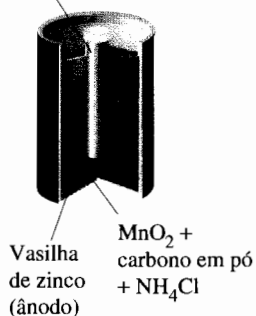
QUADRO 12.1 FRONTEIRAS DA QUÍMICA: ENERGIA PORTÁTIL

As células galvânicas comerciais, que conhecemos como baterias, são no momento o objeto de intensa pesquisa por cientistas, que vêem seu potencial para resolver problemas de meio ambiente, saúde, comunicação e transporte.

Uma bateria ideal deveria ser barata, portátil e não-poluente quando descartada. Deveria também manter a diferença de potencial constante em função do tempo (veja a Tabela 12.2). Tanto a massa como o volume de uma bateria são parâmetros críticos. O eletrólito em uma bateria deve usar o mínimo de água para reduzir o vazamento do eletrólito e manter a massa baixa. Grande parte da pesquisa em baterias é devotada a otimizar a *energia específica*, a energia livre de reação por quilograma (expressa comumente em quilowatt hora por quilograma, $kW{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$), ou a *densidade de energia*, a energia livre de reação por litro (em quilowatt hora por litro, $kW{\cdot}h{\cdot}L^{-1}$).* A *densidade de potência* (em watt por litro, $W{\cdot}L^{-1}$) também é importante nas aplicações que requerem um pico de energia — dar partida em um automóvel, por exemplo.

Células primárias

As células primárias são células galvânicas com os reagentes selados dentro de um invólucro. Elas não podem ser recarregadas e, quando acabam, são descartadas.

Uma *célula seca* é o exemplo mais popular de células primárias.** A bem-conhecida vasilha cilíndrica de zinco serve como ânodo, e no centro fica o cátodo, um bastão de carbono. O interior da vasilha é forrado com papel que serve como barreira porosa. O eletrólito é uma mistura pastosa e úmida de cloreto de amônio, óxido de manganês(IV), carbono finamente pulverizado, e um suporte inerte, usualmente goma. A amônia, proveniente dos íons amônio, formam o complexo $Zn(NH_3)_4^{2+}$ com os íons Zn^{2+}, e impede seu aumento e conseqüente redução do potencial. As células secas têm muitos usos em aparelhos que incluem equipamentos eletrônicos portáteis, lanternas e brinquedos.

Uma célula seca comercial

Potencial: 1,5 V inicialmente, diminuindo com o uso até cerca de 0,8 V, conforme se acumulam os produtos da reação.

Vantagens: baixo custo, feita com material não-tóxico.

Desvantagens: não pode ser reciclada, propensa a vazar, curta vida útil, potencial e corrente instáveis.

Uma *célula alcalina* usa um eletrólito alcalino, com o qual o eletrodo de zinco não reage diretamente quando a bateria não está em uso. Como resultado, as células alcalinas têm vida útil maior que as células secas. Os seus usos são os mesmos que os da célula seca, somados aos que requerem cargas de longa duração, tais como detectores de fumaça e fontes tipo *no break*.

Potencial: 1,5 V.

Vantagens: baixo custo, feita com material não-tóxico, vida útil relativamente longa (cerca de 5 anos), corrente e potencial estáveis.

Desvantagens: não pode ser reciclada, mais cara que a célula convencional devido ao material extra de selamento, para prevenir vazamento.

Uma *célula de prata* tem um cátodo feito de Ag_2O. O potencial, relativamente alto da célula de prata, com os reagentes e produtos sólidos, é mantido com grande confiabilidade, por longos períodos de tempo, um comportamento desejável para implantes médicos, tais como marca-passos, aparelhos de surdez e câmaras.

Potencial: 1,6 V.

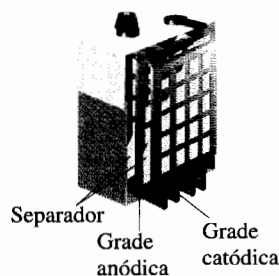
Vantagens: pode ser feita em tamanhos muito pequenos, aplica um potencial confiável e estável por longos períodos de tempo, tem toxicidade relativamente baixa.

Desvantagens: não pode ser reciclada, muito cara.

Células secundárias

As células secundárias são células galvânicas que devem ser carregadas antes do uso; este tipo de célula é normalmente recarregável. As baterias usadas em computadores portáteis e automóveis são células secundárias. No processo de carga, uma fonte externa de eletricidade reverte a reação espontânea da célula e cria uma mistura de reagentes fora do equilíbrio. Após carregada, a célula pode produzir eletricidade novamente até que a reação mais uma vez atinja o equilíbrio.

12.9 A série eletroquímica

Podemos usar os potenciais-padrão para organizar os agentes oxidantes e redutores de acordo com sua força e para predizer a reação de ocorrência mais provável. Em geral, *quanto mais negativo o potencial-padrão de um par, maior sua força redutora.* Somente as formas reduzidas das espécies com potencial-padrão abaixo do hidrogênio podem reduzir íons hidrogênio;

Bateria chumbo-ácido

A *célula de chumbo-ácido* de uma bateria de automóvel contém muitas grades que servem como eletrodos. Como a área total da superfície dessas grades é grande, a bateria pode gerar alta corrente quando solicitada — mesmo que por curtos períodos, como o tempo necessário para dar partida no motor. Em outras palavras, essa bateria tem uma alta densidade de potência. Os eletrodos são inicialmente uma liga dura de chumbo/antimônio, coberta com uma pasta de sulfato de chumbo(II). O eletrólito é ácido sulfúrico diluído. Durante a primeira carga, uma parte do sulfato de chumbo(II) é reduzida a chumbo em um dos eletrodos; este mesmo eletrodo irá agir como ânodo durante a descarga. Simultaneamente, durante a carga, o sulfato de chumbo(II) é oxidado a óxido de chumbo(IV) no eletrodo que irá agir como cátodo no processo de descarga. A célula de chumbo-ácido é usada em veículos, para fornecer a energia para a partida de motores e como fonte principal de energia em veículos elétricos.

Potencial: 2 V; em uma série de seis células, 12 V.

Vantagens: Muito barata, alta densidade de potência, vida útil longa, recarga fácil.

Desvantagens: libera chumbo no ambiente quando descartada, às vezes gera gás hidrogênio no cátodo quando está sendo carregada; e então pode gerar uma mistura explosiva de gases; tem baixa energia específica.

Uma *célula de sódio-enxofre* é uma das baterias mais surpreendentes. Tem reagentes líquidos (sódio e enxofre) e um eletrólito sólido (uma cerâmica porosa de óxido de alumínio); deve operar à temperaturas próximas a 320°C; é altamente perigosa em caso de quebra. Em sua aplicação mais comum — em veículos elétricos — 2.000 células de sódio-enxofre são colocadas dentro de um recipiente isolado. Quando o veículo está operando, o calor gerado pela bateria é suficiente para manter a temperatura. Essa bateria é a fonte de energia para perua elétrica Ford *Ecostar*.

Potencial: 2,2 V.

Uma bateria sódio-enxofre usada em veículos elétricos.

Vantagens: Energia específica muito alta devido à baixa densidade de massa do sódio.

Desvantagens: caríssima, leva 6 h para recarregar, vida curta; o sódio é extremamente reativo.

Como você pode contribuir? A busca por baterias recarregáveis para serem usadas em veículos elétricos é intensa, porém difícil. A necessidade de baterias miniaturizadas é crescente, tanto para equipamentos eletrônicos de bolso como para aplicações médicas. A confiabilidade e a possibilidade de recarga devem crescer enquanto o tamanho decresce.

Leitura complementar: W. Nixon, "Electric hitchhiker", e-Amicus, Fall 1996, http://mail.igc.apc.org/nrdc/eamicus/96fall/car1.htm.

---

* 1 kW·h = $(10^3 J \cdot s^{-1}) \times (3.600\ s) = 3{,}6 \times 10^6\ J = 3{,}6\ MJ$ exatamente.

** A célula seca é também chamada de *célula de Leclanché* por causa de George Leclanché, o engenheiro francês que inventou-a em 1866 aproximadamente. O eletrólito não está completamente seco, mas é uma mistura pastosa e úmida. N. de T. Célula seca é a conhecida pilha.

as formas reduzidas das espécies com potencial-padrão acima do hidrogênio, tais como o Au, não podem reduzir íons hidrogênio (Fig. 12.12).

Quando a Tabela 12.1 é vista como uma tabela de forças relativas de agentes oxidantes e redutores, ela é chamada de **série eletroquímica**. As espécies à esquerda de cada equação na Tabela 12.1 são os agentes oxidantes. Elas podem ser reduzidas. As espécies à direita das equações são os agentes redutores. Uma espécie oxidada na lista (à esquerda da equação) tem

FIGURA 12.11 Embora o alumínio tenha potencial-padrão negativo, significando que ele possa ser oxidado pelos íons hidrogênio, o ácido nítrico pára de reagir com ele assim que se forma uma camada impenetrável de óxido de alumínio na sua superfície. Essa resistência a futuras reações é chamada de passivação de um metal.

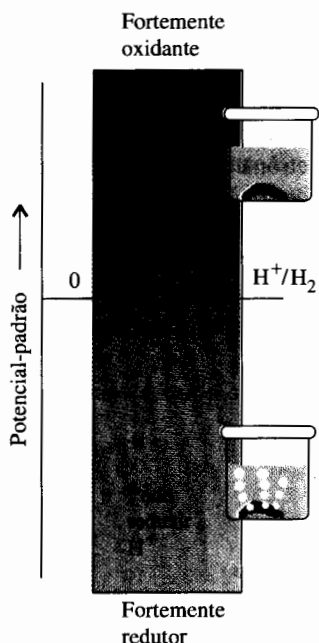



FIGURA 12.12 O significado do potencial-padrão. Somente pares com potencial-padrão negativo (que, portanto, ficam abaixo do hidrogênio) podem reduzir os íons hidrogênio. O poder de redução cresce à medida que o potencial-padrão se faz mais negativo (rever a Fig. 12.9). Somente espécies com potencial-padrão negativo (portanto, que ficam abaixo do hidrogênio) podem ser oxidados pelos íons hidrogênio.

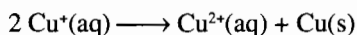
tendência a oxidar as espécies reduzidas que ficam abaixo dela. Por exemplo, íons Cu^{2+} oxidam zinco metálico. Uma espécie reduzida (à direita na equação) tem tendência a reduzir uma espécie oxidada que fica acima dela. Por exemplo, zinco metálico reduz íons H^+.

Quanto mais alta a posição de uma substância à esquerda da equação na Tabela 12.1, maior a sua força de oxidação. Por exemplo, F_2 é um forte agente oxidante, enquanto que o Li^+ é um agente oxidante pobre, muito pobre. Disto conclui-se que, *quanto menor o potencial-padrão, maior a força de redução da espécie reduzida do lado direito da equação na Tabela 12.1.* Por exemplo, lítio metálico é o mais forte agente redutor da tabela.

Um elemento em um estado de oxidação que é um intermediário no seu intervalo de valores possíveis pode sofrer oxidação ou redução. Algumas dessas espécies, tais como Fe^{2+}, são instáveis com relação aos seus produtos de oxidação ou de redução e decompõem-se espontaneamente, neles, em solução. Por exemplo, a reação

$$3\ Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe(s) + 2\ Fe^{3+}(aq)$$

ocorre lentamente em soluções de compostos de ferro(II). Uma reação na qual um elemento sofre, simultaneamente, oxidação e redução, como nesse exemplo, é chamado de **desproporcionamento**. Sais de cobre(I) são instáveis em presença de água, porque o cobre(I) tende a desproporcionar-se em cobre metálico e íons cobre(II):

$$2\ Cu^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

O poder de oxidação e de redução de uma substância pode ser determinado pela sua posição na série eletroquímica. Os agentes oxidantes mais fortes estão no topo da tabela como reagentes; os agentes redutores mais fortes estão na parte de baixo da tabela como produtos.

AUTOTESTE **12.6A** O mercúrio pode pode produzir zinco metálico, a partir de uma solução de sulfato de zinco, em condições-padrão?

[***Resposta***: Não]

AUTOTESTE **12.6B** O cloro gasoso pode oxidar a água para oxigênio gasoso, sob condições-padrão, em solução básica?

A energia fornecida pelas reações espontâneas nas células pode ser usada para mover veículos ou gerar eletricidade (Quadro 12.2). Para calcular o potencial-padrão de uma célula para um processo espontâneo, devemos combinar o potencial-padrão da semi-reação do cátodo (redução) com o potencial-padrão da semi-reação do ânodo (oxidação) de forma a obter um valor positivo.

O potencial total deve ser positivo porque é o que corresponde ao processo espontâneo ($E > 0$ corresponde a $\Delta G_r < 0$), e somente um processo espontâneo pode gerar um potencial. Isto é, *a semi-reação catódica é aquela que tem o maior potencial-padrão; a semi-reação anódica, é aquela que tem o menor potencial-padrão.* Para encontrar o correspondente potencial-padrão da célula, subtraímos $E°$(ânodo) do $E°$(cátodo), como fizemos no Exemplo 12.4.

Para determinar o potencial-padrão da célula: inverta o sinal do potencial-padrão da semi-reação com o menor potencial-padrão, então some os dois potenciais. Para encontrar a reação da célula, faça o mesmo com as semi-reações individuais.

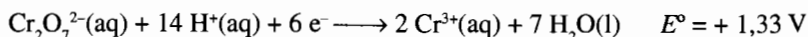
EXEMPLO 12.5 Predizendo as forças de oxidação relativas e o potencial-padrão da célula

Uma solução aquosa de permanganato acidificada é um agente oxidante mais poderoso que uma solução aquosa acidificada de dicromato sob as condições-padrão? Projete uma célula eletroquímica que possa ser usada para responder a questão. Escreva a equação química para a reação espontânea entre os dois reagentes e determine o potencial-padrão da célula.

ESTRATÉGIA Para predizer o potencial da célula e a direção da reação espontânea, verifique a Tabela 12.1 ou o Apêndice 2B para saber qual das semi-reações fica acima da outra. Observe que o Apêndice 2B lista os potenciais de duas formas, por ordem de potencial e em ordem alfabética. Para construir a equação química, reverta a semi-reação que fica mais abaixo na tabela e mude o sinal do correspondente potencial-padrão. Então some as duas semi-reações, multiplicando por fatores, se necessário, para igualar o número de elétrons, e some seus potenciais. Verifique que a soma dos dois potenciais seja positiva, o que indica que a reação é espontânea, sob as condições-padrão, como foi escrita. A multiplicação não tem efeito sobre os valores dos potenciais-padrão. Construa a célula a partir das semi-reações, uma na qual MnO_4^-, Mn^{2+} e H^+ estão presentes em concentrações de 1 $mol{\cdot}L^{-1}$, e uma em que $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} e H^+ estão presentes em concentrações de 1 $mol{\cdot}L^{-1}$. Descreva a célula em notação de célula, com o ânodo à esquerda.

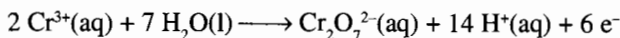
SOLUÇÃO Como $E°(MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O) = +1{,}51$ V fica acima do $E°(Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O) = +1{,}33$ V, o MnO_4^- é o mais forte agente oxidante. Assim os íons MnO_4^- são mais fortemente oxidantes que os íons $Cr_2O_7^{2-}$. Para construir a reação espontânea da célula, usamos as duas seguintes semi-reações:

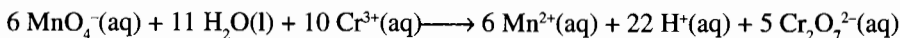
$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}51\text{ V}$$

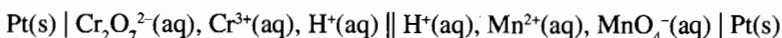
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}33\text{ V}$$

Subtraindo o segundo potencial-padrão do primeiro temos o potencial-padrão da célula de

$$E° = 1{,}51\text{ V} - 1{,}33\text{ V} = 0{,}18\text{ V}$$

O potencial positivo implica em que a redução do manganês é espontânea. Para construir a reação da célula correspondente, revertemos a segunda semi-reação, obtendo

$$2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^-$$

Para igualar os elétrons, multiplicamos a primeira semi-reação por 6 e a segunda por 5. A soma final é então

$$6\,MnO_4^-(aq) + 11\,H_2O(l) + 10\,Cr^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,Mn^{2+}(aq) + 22\,H^+(aq) + 5\,Cr_2O_7^{2-}(aq)$$

Para testar a predição, medimos o potencial da seguinte célula

$$Pt(s)\,|\,Cr_2O_7^{2-}(aq), Cr^{3+}(aq), H^+(aq)\,||\,H^+(aq), Mn^{2+}(aq), MnO_4^-(aq)\,|\,Pt(s)$$

AUTOTESTE **12.7A** Qual metal é o agente redutor mais forte, zinco ou níquel? Avalie o potencial-padrão da célula e escreva a equação química para a reação espontânea.

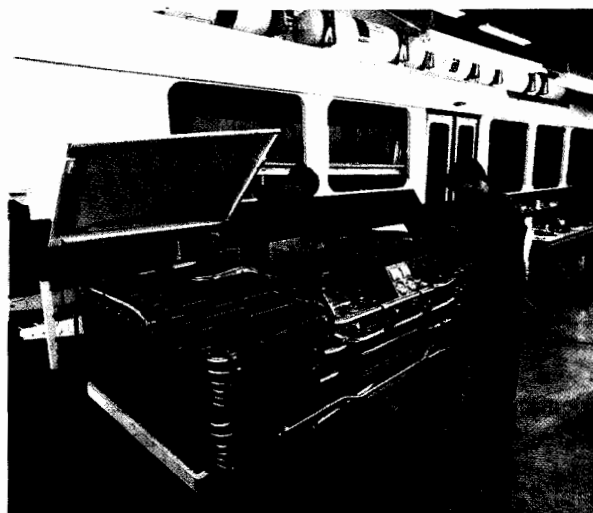
[***Resposta***: Zinco; + 0,53 V; $Zn(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Ni(s)$]

QUADRO 12.2 FRONTEIRAS DA QUÍMICA: CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Nos primeiros anos do programa espacial, manter a vida no espaço era um dilema crítico. A cabina precisava de uma fonte de eletricidade e os astronautas precisavam de água para beber e para a higiene. Como a massa de uma astronave deve ser a menor possível, as baterias — que normalmente fornecem a energia necessária a partir da oxidação de um metal — tendem a ser muito pesadas. A eletricidade pode ser obtida por reações de combustão pela queima de um combustível para criar calor, que move um gerador. Entretanto, um gerador é pesado, e a produção de eletricidade pela queima de combustíveis é muito ineficiente porque a energia é desperdiçada como calor.

O problema foi resolvido por Francis Bacon, um cientista e engenheiro britânico, que desenvolveu uma idéia proposta por Sir William Grove em 1839. Uma *célula a combustível* gera eletricidade diretamente de uma reação química, como em uma bateria, mas usa reagentes que são fornecidos continuamente, como em um motor. As células a combustível sofreram um desenvolvimento intenso com a indústria aeroespacial, e eventualmente uma célula a combustível que trabalha com hidrogênio e oxigênio, foi produzida para o transporte espacial (ver Fig. L.1). Uma vantagem desta célula a combustível é que o único produto da reação da célula, a água, pode ser bebida pela tripulação.

O desenvolvimento da célula a combustível tem levado a um novo tipo de tecnologia por fazer uso de reações redox eletroquimicamente e portanto mais eficientemente. As células fazem uso mais eficiente dos recursos, pois pouco calor é produzido e desperdiçado.

O desenvolvimento da tecnologia da célula a combustível recebeu um impulso quando foi aprovada, na Califórnia, uma lei que exige que, a partir de 1998, 2% dos novos veículos a motor vendidos no estado devem ser veículos de emissão-zero, e a partir de 2003, 10% dos novos veículos devem ser de emissão zero. "Emissão-zero" significa que eles não devem produzir poluição. Veículos movidos a baterias recarregáveis ou a células a combustível são considerados as mais promissoras soluções. Os ônibus no Canadá e em Chicago estão sendo usados como teste do uso das células a combustível em veículos.

Tanques de hidrogênio de alta pressão estão fixados no topo deste ônibus fornecido por Ballard Power Systems para testes em Chicago. A água é produzida no ânodo.

Em uma versão simplificada da célula a combustível, o combustível, tal como o gás hidrogênio, é passado sobre um eletrodo de platina, e o oxigênio é passado por outro eletrodo similar, e o eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio. Uma membrana porosa separa os dois compartimentos dos eletrodos. Muitas variedades de células a combustível são possíveis, e em algumas o eletrólito é uma membrana sólida de polímero ou uma cerâmica (ver Seção 14.24). Três das mais promissoras células a

AUTOTESTE 12.7B Qual metal é o agente oxidante mais forte, Cu^{2+} ou Ag^{+}? Avalie o potencial-padrão para a reação e escreva a equação química para a reação da célula.

Em alguns casos, verificamos que as tabelas de dados disponíveis não contêm precisamente os potenciais-padrão que necessitamos, mas têm valores relacionados. Nesses casos, calculamos o potencial-padrão da semi-reação necessária pela combinação dos valores das semi-reações relacionadas. Entretanto, em geral, o potencial de uma semi-reação não pode ser determinado diretamente pela soma ou subtração de potenciais-padrão. Ao invés, devemos combinar os valores de $\Delta G_r°$ para cada reação, e então converter o valor final de $\Delta G_r°$ para a equação da semi-reação desejada no correspondente potencial-padrão usando a Eq. 3.

Por exemplo, vamos ver como calcular o potencial-padrão da redução o Fe^{3+} em ferro metálico,

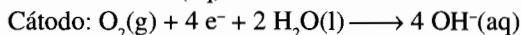
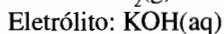
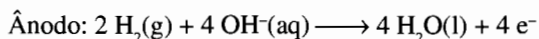
$$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad \textbf{(A)}$$

a partir das seguintes semi-reações:

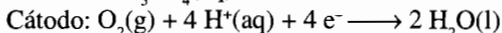
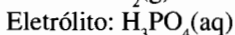
$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}77\text{ V} \qquad \textbf{(B)}$$

combustível são a célula a combustível alcalina, a célula a combustível de ácido fosfórico e a célula a combustível de carbonato fundido.

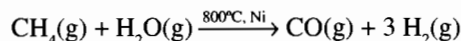
A célula de hidrogênio-oxigênio usada em cápsulas espaciais é chamada de *célula a combustível alcalina*, porque seu eletrólito é uma base. Ambos os eletrodos são de níquel, mas em algumas versões é usado um catalisador de platina.

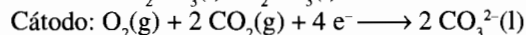
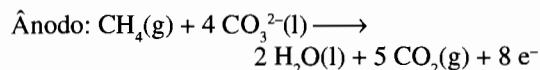
Ânodo: $2\ H_2(g) + 4\ OH^-(aq) \longrightarrow 4\ H_2O(l) + 4\ e^-$
Eletrólito: $KOH(aq)$
Cátodo: $O_2(g) + 4\ e^- + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ OH^-(aq)$

Embora seu preço impeça seu uso em muitas aplicações, as células a combustível alcalinas são as mais usadas na indústria aeroespacial, porque tem alta densidade de potência (ver Quadro 12.1). Um problema é a reação do eletrólito básico com o dióxido de carbono do ar para formar carbonato de potássio, que entope as aberturas na placa do eletrodo.

Se um eletrólito ácido é usado, a água é produzida no cátodo. Um exemplo é *a célula a combustível de ácido fosfórico*.

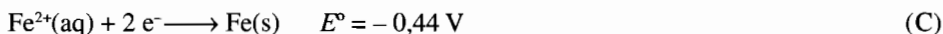
Ânodo: $2\ H_2(g) \longrightarrow 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$
Eletrólito: $H_3PO_4(aq)$
Cátodo: $O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l)$

Esta célula a combustível mostrou-se promissora para *sistemas combinados de calor e potência* (CHP). Nesses sistemas, a perda de calor é usada para aquecer edifícios ou realizar trabalho. A eficiência em uma planta CHP pode chegar a 80%. Essas plantas podem substituir plantas de aquecimento e fontes de eletricidade em faculdades e universidades, hotéis e edifícios de apartamentos. Como células a combustível têm poucas ou nenhuma parte móvel, é requerida pouca manutenção. Entretanto, o hidrogênio continua sendo muito caro.

Em uma *célula a combustível de carbonato fundido*, o metano é usado como combustível. Essa célula trabalha a altas temperaturas e usa uma mistura fundida de carbonatos de lítio e potássio como eletrólito. Em muitas dessas células, o metano é reformado em hidrogênio e monóxido de carbono antes de reagir na célula:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{800°C,\ Ni} CO(g) + 3\ H_2(g)$$

Entretanto, em uma *célula a combustível direta*, o metano é usado diretamente.

Ânodo: $CH_4(g) + 4\ CO_3^{2-}(l) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + 5\ CO_2(g) + 8\ e^-$
Eletrólito: $K_2CO_3(l)/\ Li_2CO_3(l)$
Cátodo: $O_2(g) + 2\ CO_2(g) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ CO_3^{2-}(l)$

Existem duas dificuldades com esta célula: ela deve trabalhar a alta temperatura e o eletrólito é altamente corrosivo.

Como você pode contribuir? Existem muitos obstáculos que devem ser superados antes que as células a combustível atinjam o potencial necessário para nos suprir de energia, livre de poluição. As células a combustível de hidrogênio são as mais atraentes, porque usam um combustível renovável. O hidrogênio pode ser obtido da água dos oceanos. O desafio é extraí-lo da água do mar por um processo que use menos energia que aquela obtida pela célula a combustível e encontrar meios seguros para transporte e armazenagem. Muitos problemas práticos com células a combustível também necessitam ser resolvidos, tais como o controle da corrosão pelos eletrólitos e a redução da temperatura de operação.

$$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E° = -0{,}44\ V \qquad (C)$$

A semi-reação A é a soma das duas semi-reações B e C. A energia livre padrão de A é então a soma das suas energias livres padrão de reação:

$$\Delta G_r°(A) = \Delta G_r°(B) + \Delta G_r°(C)$$

Pelo uso da Eq. 3, obtemos

$$-3FE°(A) = -FE°(B) + (-2FE°(C))$$

que pode ser rearranjado para

$$E°(A) = \frac{E°(B) + 2E°(C)}{3} = \frac{0{,}77\ V + 2(-0{,}44\ V)}{3} = -0{,}037\ V$$

Observe que este valor *não* é o mesmo que aquele que obtemos pela soma dos potenciais das semi-reações B e C.

O potencial-padrão de uma semi-reação pode ser calculado a partir dos potenciais-padrão de outras semi-reações considerando-se o número de elétrons transferidos.

EXEMPLO 12.6 Calculando o potencial-padrão de uma semi-reação

Use a informação do Apêndice 2B para determinar o potencial-padrão para a semi-reação

$$Ce^{4+}(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad \textbf{(D)}$$

ESTRATÉGIA Procuramos na lista por ordem alfabética do Apêndice 2B pelas semi-reações que podem ser combinadas para dar a semi-reação desejada. Combine essas semi-reações e suas energias livres de reação. Converta em potenciais-padrão, pelo uso da Eq. 3, e então simplifique as expressões resultantes.

SOLUÇÃO O Apêndice 2B contém as seguintes informações relevantes:

$$Ce^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad E° = -2{,}48\text{ V} \qquad \textbf{(E)}$$

$$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq) \qquad E° = +1{,}61\text{ V} \qquad \textbf{(F)}$$

Adicionamos as duas semi-reações para gerar a semi-reação (reação D), assim precisamos fazer o mesmo com as energias livres de reação. Usamos a Eq. 3 para converter $E°$ em $\Delta G_r°$:

$$-4FE°(\text{D}) = -3FE°(\text{E}) + (-FE°(\text{F}))$$

Essa expressão pode ser transformada em

$$E°(\text{D}) = \frac{3E°(\text{E}) + E°(\text{F})}{4} = \frac{3(-2{,}48\text{ V}) + 1{,}61\text{ V}}{4} = -1{,}46\text{ V}$$

AUTOTESTE **12.8A** Use os dados do Apêndice 2B para calcular o potencial-padrão da semi-reação $Au^{3+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Au^+(aq)$.

[***Resposta***: + 1,26 V]

AUTOTESTE **12.8B** Use os dados do Apêndice 2B para calcular o potencial-padrão da semi-reação $Mn^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Mn(s)$.

12.10 Os potenciais-padrão e as constantes de equilíbrio

Uma das aplicações mais úteis do potencial-padrão é o cálculo das constantes de equilíbrio a partir dos dados eletroquímicos. As técnicas que vamos desenvolver aqui podem ser aplicadas a reações que envolvem a diferença na concentração, a neutralização de um ácido por uma base, uma precipitação ou qualquer reação química, incluindo as reações redox. Pode parecer um pouco confuso que dados eletroquímicos possam ser usados para calcular a constante de equilíbrio para reações que não são reações redox, mas veremos que este é o caso.

Vimos, na Seção 9.2, que a energia livre padrão de reação, $\Delta G_r°$, está relacionada à constante de equilíbrio da reação por

$$\Delta G_r° = -RT \ln K$$

Nesse capítulo, vimos que a energia livre padrão de reação está relacionada ao potencial-padrão da célula galvânica por

$$\Delta G_r° = -nFE°$$

Quando combinamos as duas equações, obtemos

$$-nFE° = -RT \ln K \qquad \textbf{(5)}$$

Essa expressão pode ser arranjada para permitir que calculemos a constante de equilíbrio a partir do potencial da célula:

$$\ln K = \frac{nFE°}{RT} \qquad \textbf{(6a)}$$

A combinação RT/F aparece freqüentemente em eletroquímica; a 25°C (298,15 K), e tem o valor $2{,}5693 \times 10^{-2}$ J·C^{-1}, ou 0,025693 V; assim, a essa temperatura,

$$\ln K = \frac{nE^{\circ}}{0{,}025693\,\mathrm{V}} \qquad \textbf{(6b)}$$

Como podemos calcular E° dos potenciais-padrão, podemos agora também calcular a constante de equilíbrio para qualquer reação que possa ser expressa em termos de duas semi-reações. A Caixa de ferramentas 12.2 resume as etapas envolvidas, e o Exemplo 12.7 mostra as etapas em ação. A Eq. 6 também mostra que a magnitude de E° para uma reação de célula é uma indicação da composição do equilíbrio. Dessa equação, verifica-se que uma reação com um E° alto e positivo tem um alto valor de K. A reação com um valor de E° muito negativo tem K muito menor que 1.

A constante de equilíbrio de uma reação pode ser calculada dos potenciais-padrão pela combinação das equações das semi-reações para dar a reação de interesse e determinando o potencial-padrão da célula correspondente.

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.2 Como calcular constantes de equilíbrio a partir de dados eletroquímicos

O procedimento para o cálculo de uma constante de equilíbrio é o que segue.

***Passo* 1** Escreva a equação balanceada. Encontre então as duas semi-reações para combiná-las para obter a equação de interesse. Reverta uma e some.

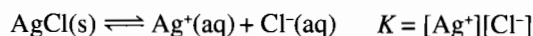
***Passo* 2** Identifique o valor de n pelo número de elétrons transferidos na equação balanceada.

***Passo* 3** Para obter E°, subtraia o potencial-padrão da semi-reação que foi revertida do potencial-padrão da semi-reação que foi deixada como uma redução.

***Passo* 4** Usar a relação $\ln K = nFE^{\circ}/RT$ para calcular o valor de K.

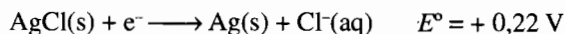
EXEMPLO 12.7 Calculando a constante de equilíbrio para uma reação

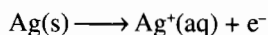
Calcule a constante de equilíbrio a 25°C para a reação

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \qquad K = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

A constante de equilíbrio para esta reação é na verdade o produto de solubilidade, K_{ps}, para o cloreto de prata (Seção 11.10). Não tem a menor importância se a reação não é uma reação redox, desde que possa ser expressa como a diferença de duas semi-reações de redução. Como o cloreto de prata é quase insolúvel, esperamos que K seja muito pequeno (e que E° seja negativo).

***Passo* 1** A reação total está escrita acima. As duas semi-reações requeridas são

$$AgCl(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Cl^{-}(aq) \qquad E^{\circ} = +0{,}22\ \mathrm{V}$$

$$Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) \qquad E^{\circ} = +0{,}80\ \mathrm{V}$$

Para obter a reação de interesse, precisamos reverter a segunda semi-reação:

$$Ag(s) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + e^{-}$$

A soma desta equação e a da redução do AgCl é a reação requerida.

***Passo* 2** Das semi-reações que foram somadas para obter a equação balanceada, sabemos que $n = 1$.

***Passo* 3** O potencial-padrão da célula é a diferença:

$$E^{\circ} = 0{,}22\ \mathrm{V} - 0{,}80\ \mathrm{V} = +0{,}22\ \mathrm{V} = -0{,}58\ \mathrm{V}$$

Subtraímos o potencial-padrão da semi-reação que invertemos para obter a equação total. O potencial é negativo, como esperávamos. Agora encontramos ln K_{ps} pelo uso da Eq. 6:

$$\ln K_{ps} = \frac{nFE°}{RT} = -\frac{0{,}58\,\text{V}}{0{,}025693\,\text{V}} = -\frac{0{,}58}{0{,}025693}$$

Tomando o antilogaritmo ($e^{-0{,}58/0{,}025693}$) obtemos $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$, o valor mostrado na Tabela 11.5. Muitos dos produtos de solubilidade mostrados em tabelas, tais como os da Tabela 11.5, têm sido determinados dessa maneira.

AUTOTESTE **12.9A** Use as tabelas do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do cloreto de mercúrio(I), Hg_2Cl_2.

[***Resposta***: $2{,}6 \times 10^{-18}$]

AUTOTESTE **12.9B** Use as tabelas do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do hidróxido de cádmio, $Cd(OH)_2$.

12.11 A equação de Nernst

Uma bateria descarregada é um sinal de que a reação na célula atingiu o equilíbrio. No equilíbrio, uma célula gera diferença de potencial zero entre seus eletrodos, e a reação não pode mais fazer trabalho. Para entendermos esse comportamento quantitativamente, necessitamos encontrar como o potencial da célula varia com a composição da célula.

Como fazemos isto?

Conforme os reagentes são consumidos em uma reação química, e a concentração dos produtos cresce, ΔG_r, muda até atingir 0 no equilíbrio. Como o potencial da célula é proporcional à energia livre de reação (Eq. 2), segue-se que E também muda conforme a reação se processa. Na verdade, sabemos como ΔG_r varia com a composição:

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT \ln Q$$

onde Q é o quociente de reação (esta é a Eq. 5 da Seção 9.2). Como $\Delta G_r = -nFE$ e $\Delta G_r° = -nFE°$, conclui-se que

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

Quando dividimos tudo por $-nF$, chegamos à **equação de Nernst**:

$$E = E° - \frac{RT}{nF}\ln Q \qquad (7)$$

Essa fórmula foi obtida, pela primeira vez, pelo químico alemão Walther Nernst e é muito utilizada para estimar a diferença de potencial de células. É também usada em biologia para estimar a diferença de potencial entre membranas de células biológicas, tais como as dos neurônios.

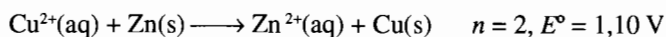
A variação do potencial da célula com a composição é expressa pela equação de Nernst, Eq. 7.

EXEMPLO 12.8 Usando a equação de Nernst para predizer o potencial de célula

Calcule o potencial a 25°C de uma célula de Daniell na qual a concentração dos íons Zn^{2+} é 0,10 mol·L^{-1} e a de íons Cu^{2+} é 0,0010 mol·L^{-1}.

ESTRATÉGIA Escreva primeiro a equação balanceada e a correspondente expressão para Q e observar o valor de n. Determine, então, $E°$ a partir dos potenciais-padrão da Tabela 12.1 (ou do Apêndice 2B). Determine o valor de Q para as condições dadas. Calcule o potencial da célula substituindo os valores na equação de Nernst, Eq. 7. A 25°C, RT/F = 0,025693 V.

SOLUÇÃO A reação na célula de Daniell é

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad n = 2, E° = 1{,}10\text{ V}$$

O quociente de reação é

$$Q = \frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})} \approx \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Estamos considerando que as soluções são tão diluídas que as atividades podem ser substituídas pelas concentrações molares. A equação de Nernst fornece

$$E = 1{,}10\text{ V} - \frac{0{,}025693\text{ V}}{2}\ln\left(\frac{0{,}10}{0{,}0010}\right)$$
$$= 1{,}10\text{ V} - 0{,}059\text{ V} = +1{,}04\text{ V}$$

AUTOTESTE 12.10A Calcule o potencial da célula galvânica $Zn \mid Zn^{2+}(1{,}50\text{ mol·L}^{-1}) \parallel Fe^{2+}(0{,}10\text{ mol·L}^{-1}) \mid Fe$.

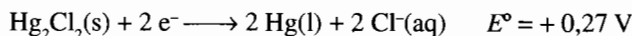
[***Resposta***: + 0,29 V]

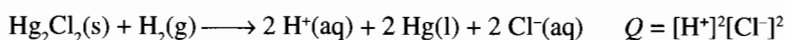
AUTOTESTE 12.10B Calcule o potencial da célula galvânica $Ag \mid Ag^{+}(aq, 0{,}0010\text{ mol·L}^{-1}) \parallel Ag^{+}(aq, 0{,}010\text{ mol·L}^{-1}) \mid Ag$. (Dica: $E° = 0$.)

12.12 Os eletrodos íon seletivos

Uma das mais importantes aplicações da equação de Nernst é a medida do pH (e, através do pH, das constantes de acidez). O pH de uma solução é medido eletroquimicamente com um aparelho chamado "pHmetro". A técnica faz uso de uma célula na qual um eletrodo é sensível à concentração de H_3O^+ e o segundo serve de referência. Um eletrodo sensível à concentração de um íon em particular é chamado de **eletrodo íon seletivo**. Uma combinação é o eletrodo de hidrogênio conectado através de uma ponte salina a um eletrodo de calomelano. A semi-reação de redução para o eletrodo de calomelano é

Calomelano é o nome comum para o cloreto de mercúrio(I), Hg_2Cl_2.

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E° = +0{,}27\text{ V}$$

A reação total da célula é

$$Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad Q = [H^+]^2[Cl^-]^2$$

Na expressão para Q, fizemos a suposição de que a pressão do gás hidrogênio é de 1 bar. Para encontrar a concentração de íons hidrogênio próximo ao ânodo, escrevemos a equação de Nernst

$$E = E° - \left\{\tfrac{1}{2}(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[H^+]^2[Cl^-]^2\right\}$$
$$= E° - \left\{\tfrac{1}{2}(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[Cl^-]^2\right\} - \left\{\tfrac{1}{2}(0{,}0257\text{ V})\ln[H^+]^2\right\}$$
$$= E° - \left\{(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[Cl^-]\right\} - \left\{(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[H^+]\right\}$$

Para um eletrodo de calomelano, a concentração de Cl^- é fixada, quando este é fabricado, pela saturação da solução com KCl, de forma que $[Cl^-]$ é uma constante que não muda. Podemos combinar os primeiros dois termos da direita em uma simples constante, $E' = E° - \{(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[Cl^-]\}$. Então, como, $\ln x = 2{,}303 \log x$,

$$E = E' - \{2{,}303 \times (0{,}0257\text{ V}) \times \log[H^+]\}$$
$$= E' + \{0{,}0592\text{ V}) \times \text{pH}\}$$

Então, pela medida do potencial da célula, E, podemos determinar o pH. Se E é primeiro medido para uma solução de pH conhecido, não é necessário calcular E'.

FIGURA 12.13 Um eletrodo de vidro em uma manga plástica (esquerda) é usado para a medição do pH. Ele é usado em conjunção com o eletrodo de calomelano (direita) em pHmetros tais como esse.

Um **eletrodo de vidro**, um bulbo de vidro fino contendo um eletrólito, é muito mais fácil de usar que um eletrodo de hidrogênio e tem um potencial que é proporcional ao pH. Freqüentemente há um eletrodo de calomelano embutido na sonda, que estabelece contato com a solução de teste através de uma ponte salina miniatura. Um pHmetro, portanto, usualmente contém apenas uma sonda, que contém uma célula eletroquímica completa (Fig. 12.13). O medidor é calibrado com um tampão de pH conhecido, e o potencial medido na célula é automaticamente transformado no pH da solução, que é então visualizado.

Eletrodos disponíveis comercialmente, usados em *pXmetros*, são sensíveis a outros íons, tais como Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, CN^- e S^{2-}. Eles são usados para monitorar processos industriais e para controle da poluição.

O pH ou a concentração de íons podem ser medidos pelo uso de um eletrodo que responde seletivamente a somente uma espécie de íon.

12.13 A corrosão

A **corrosão** é a oxidação não-desejada de um metal. Ela diminui a vida útil de produtos de aço, tais como pontes e automóveis, e a substituição do metal corroído custa bilhões de dólares por ano. A corrosão é um processo eletroquímico, e a série eletroquímica nos dá uma indicação do porquê a corrosão ocorre e como ela pode ser prevenida.

O principal culpado pela corrosão é a água. Uma semi-reação que devemos considerar é

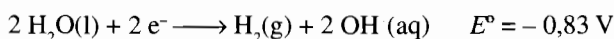
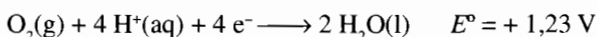
$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E° = -0{,}83\ V$$

Este potencial-padrão é para uma concentração de OH^- de 1 mol·L^{-1}, que corresponde a pH = 14, uma solução fortemente básica. Entretanto, pela equação de Nernst, a pH =7 este par tem $E = -0{,}41$ V. Qualquer metal com potencial-padrão mais negativo que – 0,41 V pode reduzir a água a pH = 7: isto é, a esse pH quase todos os metais podem ser oxidados pela água. Como $E° = -0{,}44$ V para o $Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$, o ferro tem somente uma pequena tendência a ser oxidado pela água a pH = 7. Por essa razão, o ferro pode ser usado em encanamentos de sistemas de abastecimento de água e pode ser guardado em água livre de oxigênio sem enferrujar (Fig. 12.14).

FIGURA 12.14 Pregos de ferro, guardados em água livre de oxigênio (esquerda) não enferrujam porque o poder de oxidação da água sozinha é muito fraco. Quando o oxigênio está presente (como resultado da dissolução do ar na água, direita), a oxidação é termodinamicamente espontânea e a ferrugem logo se forma.

Quando o ferro é exposto ao ar úmido, com a presença de ambos, oxigênio e água, a semi-reação

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}23\ V$$

deve ser considerada. O potencial desta semi-reação a pH = 7 é +0,82 V, que fica muito acima do valor para o ferro. Assim, o ferro pode reduzir o oxigênio em solução aquosa a pH = 7. Em outras palavras, oxigênio e água juntos podem oxidar o ferro a Fe^{2+}. Eles podem também subseqüentemente trabalhar juntos para oxidar o ferro(II) a ferro(III), porque $E° = +0{,}77$ V para $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$.

Vamos observar em mais detalhes o processo envolvido. Uma gota de água na superfície do ferro pode agir como o eletrólito para a corrosão em uma pequena célula eletroquímica (Fig. 12.15). Nas bordas da gota, o oxigênio dissolvido oxida o ferro pela reação apresentada. Entretanto, os elétrons retirados dessa parte do metal pela oxidação podem ser restaurados de outra parte do metal condutor — em particular, pelo ferro que está banhado pela região pobre em oxigênio do centro da gota. Os átomos de ferro que perdem seus elétrons formam íons Fe^{2+}, e dissolvem-se na água vizinha. Esse processo resulta na formação de minúsculos buracos na superfície. Os íons Fe^{2+} são depois oxidados a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido. Estes íons precipitam como óxido de ferro(III) hidratado, $Fe_2O_3{\cdot}H_2O$, a substância marrom insolúvel, conhecida como *ferrugem*. A água é mais condutora quando tem íons dissolvidos, e a formação de ferrugem é então acelerada. Esta é uma das razões pela qual o ar salino das cidades costeiras e o sal usado para degelar estradas é tão danoso aos metais expostos.

Como a corrosão é eletroquímica, podemos usar nosso conhecimento de reações redox para combatê-la. A forma mais simples de prevenir a corrosão é proteger a superfície do metal da exposição ao ar e à água pela pintura. Um método que traz grande proteção é **galvanizar** o metal, isto é, cobrir com um filme compacto de zinco (Fig. 12.16). O zinco fica abaixo do

ferro na série eletroquímica, assim, se um arranhão expuser o metal de baixo, o zinco mais fortemente redutor libera seus elétrons para o ferro. Como resultado, o zinco, e não o ferro, é oxidado. O zinco sozinho sobrevive à exposição ao ar e à água, porque, como o alumínio, é passivado pelo óxido protetor.

Não é possível galvanizar grandes estruturas — por exemplo, navios, encanamentos ou tanques de armazenamento de gasolina subterrâneos, e pontes — mas a **proteção catódica** pode ser usada. Um bloco de um metal mais fortemente redutor, tal como zinco ou magnésio, é enterrado no solo úmido e conectado ao encanamento subterrâneo (Fig. 12.17). O bloco de magnésio é oxidado preferencialmente e fornece elétrons para o ferro para a redução do oxigênio. O bloco de metal, que é chamado de **ânodo de sacrifício**, protege o encanamento de ferro e é mais barato substituí-lo do que o próprio encanamento. Por razões similares, os automóveis geralmente têm "sistemas de aterramento negativo" como parte de seu circuito elétrico, que significa que o corpo do carro é conectado ao ânodo da bateria. O decaimento do ânodo na bateria é o sacrifício que preserva o veículo.

A corrosão do ferro é acelerada pela presença de oxigênio, umidade e sal. A corrosão pode ser inibida pelo revestimento da superfície com pintura ou zinco, ou pelo uso de uma proteção catódica.

FIGURA 12.15 O mecanismo de formação de ferrugem. (a) A oxidação do ferro acontece em um ponto fora de contato com o oxigênio do ar, e a superfície do metal age como um ânodo de uma célula galvânica minúscula. (b) A subseqüente oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} resulta na deposição da ferrugem na superfície.

AUTOTESTE **12.11A** Qual dos seguintes procedimentos ajudaria a evitar a corrosão em uma haste de ferro na água: (a) decrescendo a concentração do oxigênio na água; (b) pintando a haste.

[***Resposta***: ambos]

AUTOTESTE **12.11B** Qual dos seguintes metais podem agir como ânodo de sacrifício para o ferro: (a) cobre; (b) zinco; ou (c) estanho.

Eletrólise

As reações redox que tem energia livre de reação positiva não são espontâneas, mas a eletricidade pode ser usada para *fazê-las* ocorrer. Por exemplo, não são comuns reações químicas espontâneas que tem como produto o flúor, assim esse elemento não pode ser isolado por reações químicas comuns. Isto permaneceu até 1886, quando o químico francês Henri Moissan encontrou um caminho para forçar a formação de flúor pela passagem de uma corrente elétrica através de uma mistura anidra fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio. O flúor continua até hoje a ser preparado comercialmente por esse mesmo processo.

FIGURA 12.17 Na proteção catódica de um encanamento subterrâneo, ou outra construção metálica grande, o artefato é conectado a um certo número de blocos de metal enterrados tais como magnésio ou zinco. O ânodo de sacrifício (os blocos de magnésio nesta ilustração) fornece os elétrons para o encanamento (o cátodo da célula), que assim é preservado da oxidação.

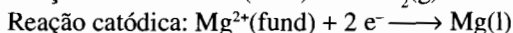
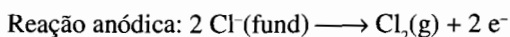
FIGURA 12.16 As vigas de aço são galvanizadas por imersão em um banho de zinco fundido.

12.14 As células eletrolíticas

A **eletrólise** é o processo de forçar uma reação a ocorrer na direção não-espontânea pelo uso da corrente elétrica. Uma **célula eletrolítica** é uma célula eletroquímica na qual a eletrólise tem lugar. O arranjo dos componentes na célula eletrolítica é diferente do da célula galvânica. Especificamente, os dois eletrodos usualmente estão no mesmo compartimento, e há somente um tipo de eletrólito, as concentrações e as pressões são normalmente distantes das condições-padrão.

A Figura 12.18 mostra um esquema de uma célula eletrolítica usada comercialmente na produção de magnésio metálico a partir de cloreto de magnésio fundido (o *processo Dow*). Como em uma célula galvânica, a oxidação ocorre no ânodo e a redução ocorre no cátodo, os elétrons passam por um fio externo do ânodo para o cátodo, os cátions movem-se através do eletrólito na direção do cátodo, e os ânions, na direção do ânodo. Mas ao invés da corrente espontânea da célula galvânica, uma corrente deve ser fornecida por uma fonte elétrica externa. Esta corrente movimenta os elétrons pelo fio em uma direção predeterminada (Fig. 12.19). O resultado é forçar a oxidação em um eletrodo e a redução no outro:

O ânodo de uma célula eletrolítica é marcado + e o cátodo −, o oposto da célula galvânica.

Reação anódica: $2\,Cl^-(fund) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$
Reação catódica: $Mg^{2+}(fund) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(l)$

onde "fund" significa o sal fundido. Uma bateria recarregável funciona como célula galvânica quando está realizando trabalho e como célula eletrolítica quando está sendo recarregada.

Em uma célula eletrolítica, a corrente é fornecida por uma fonte externa e usada para forçar uma reação não-espontânea.

12.15 O potencial necessário para a eletrólise

Para forçar uma reação em um sentido não-espontâneo, a fonte externa deve gerar uma diferença de potencial maior que a diferença de potencial que deveria ser produzida pela reação inversa. Por exemplo,

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +1{,}23 \text{ V a pH} = 7\text{, espontânea}$$

Fonte de corrente
Fluxo de elétrons
Ânodo +
Cátodo −
Cátions
Oxidação
Redução
Ânions
$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg(l)$

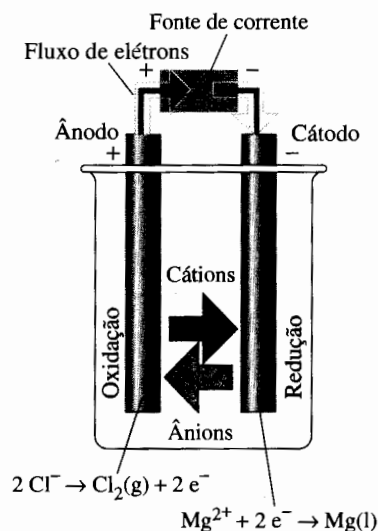
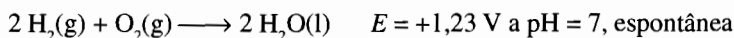



FIGURA 12.18 Um diagrama esquemático da célula eletrolítica usada no processo Dow para obtenção do magnésio. O eletrólito é cloreto de magnésio fundido. Enquanto a corrente gerada por uma fonte externa passa através da célula, a redução ocorre no cátodo e a oxidação no ânodo. Os produtos da eletrólise são magnésio metálico e gás cloro.

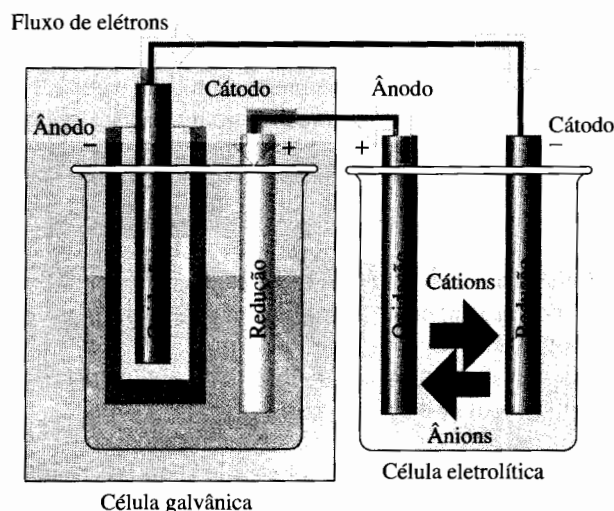
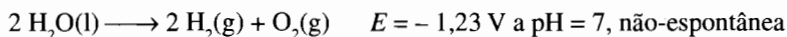



FIGURA 12.19 Neste diagrama esquemático de um experimento de eletrólise, os elétrons emergem de uma célula galvânica através do ânodo (−) e entram na célula eletrolítica pelo seu cátodo (−), onde ocorre a redução. Os elétrons saem da célula eletrolítica pelo seu ânodo (+) e entram na célula galvânica pelo seu cátodo (+). Se a reação na célula galvânica é mais fortemente espontânea que a reação da célula eletrolítica é não-espontânea, então o processo total é espontâneo. O experimento é um exemplo de uma reação forçando outra à qual está acoplada.

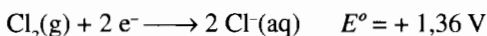
Para conseguir a reação não-espontânea

$$2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g) \qquad E = -1{,}23\ V \text{ a pH} = 7, \text{ não-espontânea}$$

devemos aplicar, através da fonte externa, no mínimo 1,23 V para superar o "poder de empurrar" natural da reação na direção oposta. Na prática, a diferença de potencial aplicada deve ser significativamente maior que o potencial da célula para reverter a reação espontânea e atingir uma velocidade significativa de formação dos produtos. A diferença de potencial adicional, que varia com o tipo de eletrodo, é chamada de **sobrepotencial**. Para eletrodos de platina, o sobrepotencial para a produção de água a partir do hidrogênio e oxigênio é cerca de 0,6 V; dessa forma usa-se cerca de 1,8 V (0,6 V + 1,23 V). Muitas pesquisas contemporâneas em células eletroquímicas buscam reduzir o sobrepotencial e assim aumentar a eficiência dos processos eletrolíticos.

Vamos agora considerar a possibilidade da presença de outros íons na solução que possam ser reduzidos ou oxidados pela corrente elétrica aplicada. O potencial para a redução do oxigênio na água em pH = 7 é + 0,82 V:

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\ V \text{ a pH} = 7$$

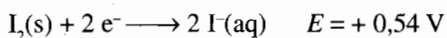
Para reverter esta semi-reação e provocar a oxidação da água é necessário aplicar uma diferença de potencial de, no mínimo, 0,82 V. É necessário saber se outros íons são mais facilmente oxidados que a água. Por exemplo, se íons cloro estão presentes em concentração de 1 $mol{\cdot}L^{-1}$ na água, é possível que eles, e não a água, sejam oxidados? Na Tabela 12.1,verifica-se que o potencial-padrão de redução do cloreto é + 1,36 V:

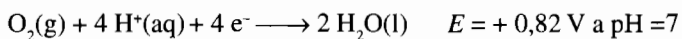
$$Cl_2(g) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-(aq) \qquad E° = +1{,}36\ V$$

Para reverter esta reação e oxidar os íons cloreto, temos que fornecer cerca de 1,36 V. Como se necessita somente de 0,82 V para forçar a oxidação da água, mas 1,36 V são necessários para forçar a oxidação do Cl^-, parece que o oxigênio deve ser o produto no cátodo. Entretanto, o sobrepotencial para a produção do oxigênio pode ser muito alto e na prática o cloro pode também ser produzido.

O potencial fornecido a uma célula eletrolítica deve ser no mínimo da dimensão do potencial da reação a ser revertida. Se há na solução mais de uma espécie que pode ser reduzida, as espécies com os maiores potenciais de redução são, preferencialmente, as reduzidas. O mesmo princípio é aplicado à oxidação.

EXEMPLO 12.9 Predizendo o produto mais provável da eletrólise

Vamos supor que uma solução aquosa contendo I^- a 1 $mol{\cdot}L^{-1}$ seja eletrolisada. No ânodo será produzido O_2 ou I_2? Pela Tabela 12.1,

$$I_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-(aq) \qquad E = +0{,}54\ V$$

de onde vemos que no mínimo 0,54 V devem ser aplicados para oxidar o I^-. Sabemos também que cerca de 0,82 V devem ser usados para oxidar a água:

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\ V \text{ a pH} = 7$$

Dessa forma, considerando que os sobrepotenciais sejam similares, esperamos que os íons I^- sejam oxidados preferencialmente à água.

AUTOTESTE **12.12A** Preveja os produtos resultantes da eletrólise de $AgNO_3(aq)$ 1 M.

[***Resposta***: Cátodo, Ag; ânodo, O_2]

AUTOTESTE **12.12B** Preveja os produtos resultantes da eletrólise do NaBr(aq) 1 M.

12.16 Os produtos da eletrólise

Veremos agora como calcular a quantidade de produto formada por uma quantidade conhecida de eletricidade (**1**).

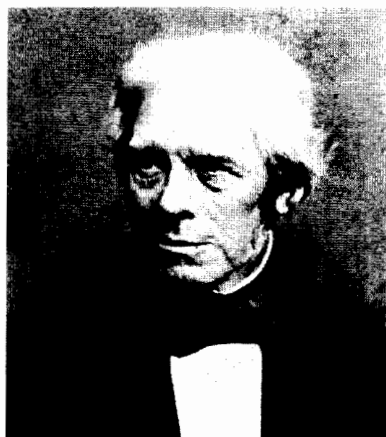
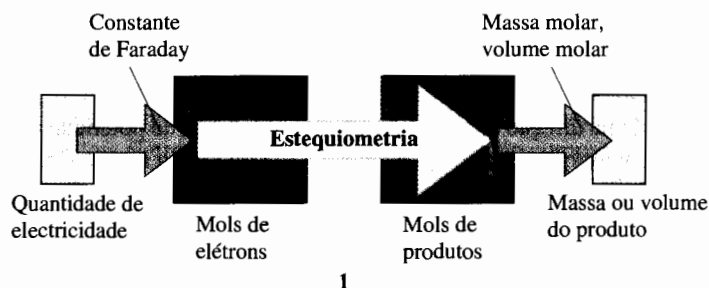



FIGURA 12.20 Michael Faraday (1791 - 1867)

O cálculo está baseado nas observações feitas por Michael Faraday (Fig. 12.20) e resumidas — em uma linguagem mais moderna — a seguir:

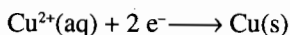
Lei de Faraday da eletrólise: O número de mols de produto formado por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente ao número de mols de elétrons fornecidos.

Desde que conheçamos o número de mols de produto formado, podemos calcular a massa dos produtos ou, se forem gases, seus volumes.

Por exemplo, o cobre é refinado eletroliticamente usando-se uma forma de cobre metálico impuro, conhecido como *cobre em pastilhas,* como ânodo de uma célula eletrolítica (Fig. 12.21). A corrente fornecida força a oxidação das pastilhas de cobre para íons cobre(II),

$$Cu(s, pastilhas) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Esses íons são então reduzidos a cobre metálico puro no cátodo:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Pela estequiometria destas duas semi-reações, sabemos que 2 mol de $e^- \simeq$ 1 mol de Cu. Assim, se 4,0 mol de e^- são fornecidos, a quantidade de cobre produzida é

$$\text{Mols de Cu} = \left(4{,}0\,\text{mol e}^-\right) \times \frac{1\,\text{mol Cu}}{2\,\text{mol e}^-} = 2{,}0 \text{ mol Cu}$$

FIGURA 12.21 Diagrama esquemático mostrando o processo eletrolítico para o refino do cobre. O ânodo é cobre impuro. Ele sofre uma oxidação, e os íons Cu^{2+} produzidos migram para o cátodo onde são reduzidos a cobre metálico puro. Um arranjo similar é usado para chapear (niquelar, dourar) objetos.

A quantidade de eletricidade, Q, que passa pela célula de eletrólise é determinada pela medida da corrente, I, e do tempo, t, pelo qual a corrente flui, e é calculada por

$$\text{Carga fornecida (C)} = \text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)} \qquad \text{ou} \qquad Q = It \qquad \textbf{(8)}$$

Assim se 2,00 A são passados por 125 s, o número de coulombs fornecidos para a célula é

$$Q = (2{,}00\text{ A}) \times (125\text{ s}) = 250\text{ A·s} = 250\text{ C}$$

Usamos 1 A·s = 1 C. A seguir, usamos o fato de que a constante de Faraday, F, é a quantidade de carga por mol de elétrons (Seção 12.6). Assim, como $Q = nF$, onde n é o número de mols de elétrons , resulta

$$\text{Mols de elétrons} = \frac{\text{carga fornecida(C)}}{F} = \frac{\text{corrente(A)} \times \text{tempo(s)}}{F}$$

ou, mais sucintamente,

$$n\left(e^-\right) = \frac{It}{F} \qquad \textbf{(9)}$$

Dessa forma, medindo a corrente e o tempo que a corrente flui, podemos determinar o número de mols de elétrons fornecido. Combinado o número e mols de elétrons fornecidos com a estequiometria da reação do eletrodo, podemos deduzir a quantidade de produto obtido (veja **1**).

A quantidade de produto em uma reação eletrolítica é calculada pela estequiometria da semi-reação, pela corrente e pelo tempo que ela flui.

EXEMPLO 12.10 Calculando a quantidade de produto produzida pela eletrólise

O alumínio é produzido por eletrólise de seu óxido dissolvido em criolita fundida (Na_3AlF_6). Encontre a massa de alumínio que pode ser produzida em 1,00 dia em uma célula eletrolítica operando continuamente a $1{,}00 \times 10^5$ A. A criolita não reage.

ESTRATÉGIA Os mols de elétrons fornecidos durante a eletrólise são dados pela Eq. 9; a constante de Faraday é dada na contracapa ao final. Converta os mols de elétrons a mols de produtos pelo uso da estequiometria da semi-reação. Finalmente, converta mols de produto a massa usando a massa molar.

SOLUÇÃO O alumínio metálico é produzido pela redução do Al^{3+} presente no Al_2O_3 fundido de acordo com a semi-reação $Al^{3+}(\text{fund}) + 3\,e^- \longrightarrow Al(l)$. Por essa equação, vê-se que 3 mol de $e^- \simeq 1$ mol de Al. Como a massa molar do alumínio é 26,98 $g \cdot mol^{-1}$ e existem 3.600 s em 1 h, a seqüência de conversões necessária é

$$\begin{aligned}\text{Massa de alumínio (g)} &= (\text{mols de } e^-) \times \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \times 26{,}98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= \frac{(1{,}00 \times 10^5 \text{ A}) \times (24{,}0 \times 3.600 \text{s})}{9{,}65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \times 26{,}98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 8{,}05 \times 10^5 \text{ g Al}\end{aligned}$$

A massa produzida corresponde a 805 kg. O fato da produção de 1 mol de Al requerer 3 mols de e^- explica o altíssimo consumo de eletricidade característico das plantas de produção de alumínio.

AUTOTESTE **12.13A** Determine o tempo, em horas, requerido para depositar 7,00 g de magnésio metálico a partir de cloreto de magnésio fundido, usando corrente de 7,30 A. Qual o volume de gás cloro a 25°C e 1,00 atm que será produzido no ânodo?

[***Resposta***: 2,11 h; 7,04 L]

AUTOTESTE **12.13B** Quantas horas são necessárias para depositar 12,00 g de cromo metálico a partir de uma solução 1 M de CrO_3 em ácido sulfúrico diluído, usando corrente de 6,20 A?

12.17 A eletrólise em ação

Já descrevemos a extração eletrolítica do alumínio, do magnésio e do flúor e o refino do cobre. Outra aplicação importante da eletrólise é a produção do sódio metálico pelo *processo de Downs*, a eletrólise do sal de rocha fundido (Fig. 12.22):

Reação de cátodo: $2\,Na^+(\text{fund}) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$
Reação de ânodo: $2\,Cl^-(\text{fund}) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

FIGURE 12.22 No processo de Downs, cloreto de sódio fundido é eletrolisado com ânodo de grafite (no qual os íons Cl^- são oxidados a cloro) e cátodo de aço (no qual os íons Na^+ são reduzidos a sódio). O sódio e o cloro são mantidos separados em seus recipientes ao redor dos eletrodos. O cloreto de cálcio está presente para diminuir o ponto de fusão do cloreto de sódio para uma temperatura economicamente mais interessante.

O cloreto de sódio é abundante como sal de rocha, mas o sólido não conduz eletricidade, porque os íons estão presos em seus lugares. O cloreto de sódio precisa ser fundido para que a eletrólise possa ocorrer. Os eletrodos da célula são feitos de material inerte, como o carbono, e a célula é projetada para armazenar, fora de contato entre si, o sódio e o cloro produzidos pela eletrólise, e também sem contato com o ar. Em uma modificação do processo de Downs, o eletrólito é uma solução aquosa de cloreto de sódio. Os produtos deste *processo cloro-álcali* são o cloro e o hidróxido de sódio aquoso.

Eletrodeposição é a deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre um objeto. O objeto a ser recoberto (metal ou plástico coberto por grafite) constitui o cátodo, e o eletrólito é uma solução aquosa do sal da qual é retirado o metal a ser depositado. O metal é depositado

no cátodo pela redução dos íons na solução de eletrólito. Estes cátions são fornecidos pelo sal adicionado ou pela oxidação do ânodo, que é feito do metal de deposição (Fig. 12.23).

A eletrólise é usada industrialmente para produzir alumínio e magnésio; para extrair metais de seus sais; para preparar cloro, flúor e hidróxido de sódio; para refinar cobre; e em eletrodeposição.

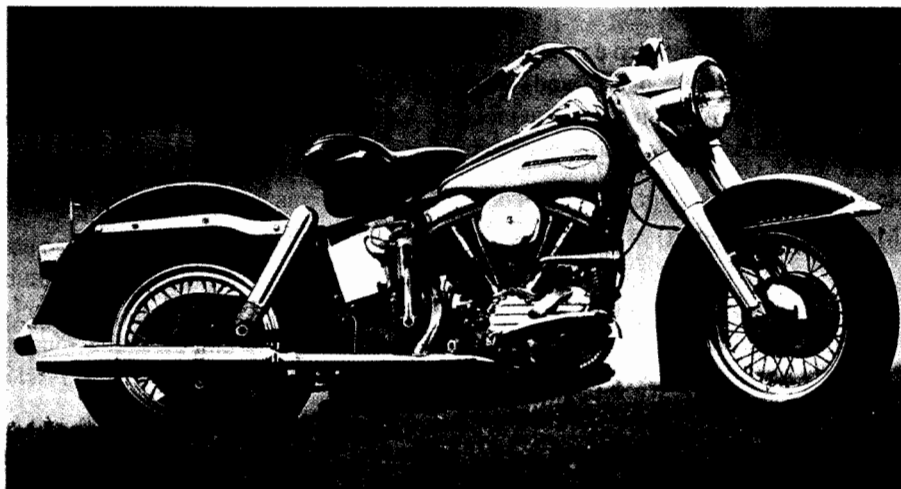



FIGURA 12.23 O depósito de cromo além de dar um ar decorativo, dá uma proteção eletroquímica ao aço desta motocicleta. Grandes quantidades de eletricidade são necessárias para a cromagem porque seis elétrons são necessários para produzir cada átomo de cromo.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Balanceamento de equações químicas para reações redox pelo método de semi-reações, Caixa de ferramentas 12.1 e Exemplos 12.1 e 12.2.

3 Escrever os diagramas de célula para reações redox e escrever as equações para a reação da célula, a partir do diagrama de célula, Autoteste 12.3.

3 Calcular a energia livre das reações a partir do potencial da célula, Exemplo 12.3.

4 Determinar o potencial-padrão de um eletrodo a partir do potencial da célula, Exemplo 12.4.

5 Prever a direção espontânea de uma reação redox usando a série eletroquímica, Exemplo 12.5.

6 Calcular o potencial-padrão de uma semi-reação, Exemplo 12.6.

7 Calcular a constante de equilíbrio para uma reação a partir do potencial-padrão da célula, Exemplo 12.7.

8 Usar a equação de Nernst para prever o potencial de uma célula, Exemplo 12.8.

9 Descrever a corrosão e os meios de proteção contra a corrosão do ferro, Seção 12.13.

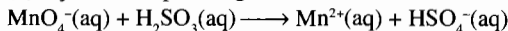
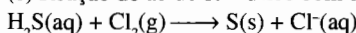
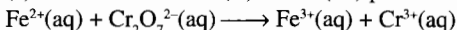
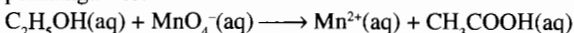
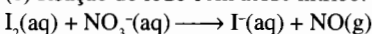
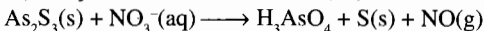
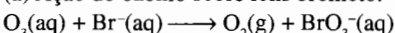
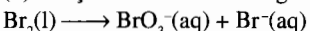
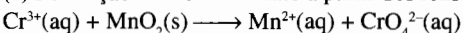
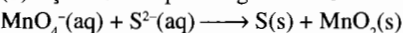
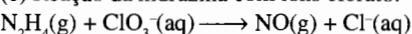
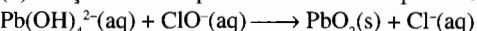
10 Prever os produtos mais prováveis da eletrólise de uma solução aquosa a partir da série eletroquímica, Exemplo 12.9.

11 Calcular a quantidade de produto produzida por uma eletrólise, Exemplo 12.10.

EXERCÍCIOS

Considere a temperatura de 25°C (298 K) para os exercícios seguintes, a não ser que seja fornecida outra.

Equações redox

12.1 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução ácida. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.
(a) Reação do íon tiossulfato com o gás cloro:
$Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + SO_4^{2-}(g)$
(b) Ação do íon permanganato sobre ácido sulfuroso:
$MnO_4^-(aq) + H_2SO_3(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$
(c) Reação do ácido sulfídrico com cloro:
$H_2S(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow S(s) + Cl^-(aq)$
(d) Reação do cloro em água:
$Cl_2(g) \longrightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$

12.2 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução ácida. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.
(a) Conversão do ferro(II) a ferro(III) pelo íon dicromato:
$Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$
(b) Formação do ácido acético a partir de etanol pela ação do íon permanganato:
$C_2H_5OH(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CH_3COOH(aq)$
(c) Reação do iodo com ácido nítrico:
$I_2(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow I^-(aq) + NO(g)$
(d) Reação do sulfeto de arsênico(III) com ácido nítrico:
$As_2S_3(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow H_3AsO_4 + S(s) + NO(g)$

12.3 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução básica. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.
(a) Ação do ozônio sobre íons brometo:
$O_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + BrO_3^-(aq)$
(b) Reação do brometo em água:
$Br_2(l) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + Br^-(aq)$
(c) Formação dos íons cromato a partir dos íons cromo(III):
$Cr^{3+}(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$
(d) Reação do fósforo elementar para formar fosfina, PH_3, um gás venenoso com odor de peixe podre:
$P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$

12.4 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução básica. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.
(a) Produção dos íons clorito a partir de heptóxido de dicloreto:
$Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$
(b) Ação de íons permanganato sobre íons sulfito:
$MnO_4^-(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow S(s) + MnO_2(s)$
(c) Reação da hidrazina com íons clorato:
$N_2H_4(g) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g) + Cl^-(aq)$
(d) Reação dos íons plumbito com íons hipoclorito:
$Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$

12.5 O permanganato de potássio é um excelente agente oxidante para uso em laboratório e para tratamento de esgoto. Ele reage com compostos orgânicos no esgoto para produzir dióxido de carbono e água. Escreva a equação para cada semi-reação e a equação global para a oxidação da glicose, $C_6H_{12}O_6$, cuja forma esquemática é $MnO_4^-(aq) + C_6H_{12}O_6(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$.

12.6 O óxido nítrico gasoso pode ser produzido a partir dos íons nitrito em solução diluída de ácido sulfúrico. A equação esquemática é $NO_2^-(aq) \longrightarrow NO(g) + NO_3^-(aq)$. Escreva a equação para cada semi-reação e a equação total para a reação.

As células galvânicas

12.7 Complete as seguintes afirmações: (a) Em uma célula galvânica, a oxidação ocorre no (ânodo, cátodo). (b) O cátodo é o eletrodo (positivo, negativo).

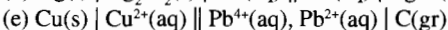
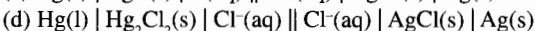
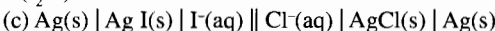
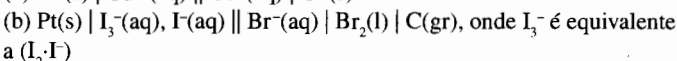
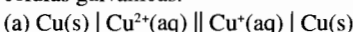
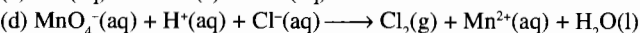
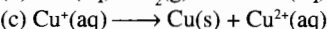
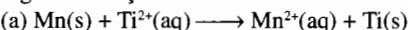
12.8 Complete a seguinte afirmação: Em uma célula galvânica, os ânions migram para o (ânodo, cátodo) e os elétrons fluem através de um circuito externo do (ânodo, cátodo) para o (ânodo, cátodo).

12.9 Qual é a espécie carregadora de carga em (a) circuito externo; (b) circuito interno de uma célula galvânica?

12.10 Em uma célula galvânica, em qual eletrodo ocorre (a) oxidação; (b) redução?

12.11 Escreva as semi-reações de cátodo e ânodo e a equação balanceada para as reações da célula de cada uma das seguintes células galvânicas.
(a) $Pt(s) | Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq) || Ag^+(aq) | Ag(s)$
(b) $C(gr) | H_2(g) | H^+(aq) || Cl^-(aq) | Cl_2(g) | Pt(s)$
(c) $U(s) | U^{3+}(aq) || V^{2+}(aq) | V(s)$
(d) $Pt(s) | O_2(g) | H^+(aq) || OH^-(aq) | O_2(g) | Pt(s)$
(e) $Pt(s) | Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq) || Cl^-(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$

12.12 Escreva as semi-reações de cátodo e ânodo e a equação balanceada para as reações da célula de cada uma das seguintes células galvânicas.
(a) $Cu(s) | Cu^{2+}(aq) || Cu^+(aq) | Cu(s)$
(b) $Pt(s) | I_3^-(aq), I^-(aq) || Br^-(aq) | Br_2(l) | C(gr)$, onde I_3^- é equivalente a $(I_2 \cdot I^-)$
(c) $Ag(s) | AgI(s) | I^-(aq) || Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$
(d) $Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | Cl^-(aq) || Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$
(e) $Cu(s) | Cu^{2+}(aq) || Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq) | C(gr)$

12.13 Escreva as semi-reações de cátodo e ânodo, a equação balanceada para as reações de célula e o diagrama de célula para as seguintes reações não-balanceadas.
(a) $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$
(b) $Ce^{4+}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + Ce^{3+}(aq)$
(c) $Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow HCl(aq)$
(d) $Au^+(aq) \longrightarrow Au(s) + Au^{3+}(aq)$

12.14 Escreva as semi-reações de cátodo e ânodo, a equação balanceada para as reações de célula e o diagrama de célula para as seguintes reações não-balanceadas.
(a) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(b) $Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H^+(aq)$
(c) $Cu^+(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$
(d) $MnO_4^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}(aq) + H_2O(l)$

12.15 Escreva as semi-reações de cátodo e ânodo, e invente uma célula galvânica (escreva o diagrama da célula) para estudar cada uma das seguintes reações.
(a) $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$, um equilíbrio de solubilidade
(b) $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$, a reação de neutralização de Brønsted
(c) $Cd(s) + 2\ Ni(OH)_3(s) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$, a reação da célula níquel-cádmio (nicad)

12.16 Escreva as semi-reações balanceadas de cátodo e ânodo, e invente uma célula galvânica (escreva o diagrama da célula) para estudar cada uma das seguintes reações.
(a) $AgNO_3(aq) + KI(aq) \longrightarrow AgI(s) + KNO_3(aq)$, uma reação de precipitação
(b) $H_3O^+(aq, \text{concentrado}) \longrightarrow H_3O^+(aq, \text{diluído})$
(c) $Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2\ Ag(s)$, a reação em uma célula de prata.

12.17 (a) Escreva as semi-reações de ânodo e cátodo balanceadas para a reação redox entre uma solução acidificada de permanganato de potássio e cloreto de ferro(II). (b) Escreva a equação balanceada para a reação da célula e invente uma célula galvânica para estudar a reação (escreva o diagrama de célula).

12.18 (a) Escreva as semi-reações de ânodo e cátodo balanceadas para a reação redox entre dicromato de sódio e nitrato de mercúrio(I) em uma solução ácida. (b) Escreva a equação balanceada para a reação da célula e invente uma célula galvânica para estudar a reação (escreva o diagrama de célula).

O potencial de célula e a energia livre de reação

12.19 Preveja o potencial-padrão para cada uma das seguintes células galvânicas.
(a) $Pt(s) \mid Cr^{3+}(aq), Cr^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$
(b) $Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$
(c) $Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Cl^-(aq) \parallel Hg_2^{2+}(aq) \mid Hg(l)$
(d) $C(gr) \mid Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq) \parallel Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq) \mid Pt(s)$

12.20 Preveja o potencial-padrão para cada uma das seguintes células galvânicas.
(a) $Pt(s) \mid Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$
(b) $U(s) \mid U^{3+}(aq) \parallel V^{2+}(aq) \mid V(s)$
(c) $Sn(s) \mid Sn^{2+}(aq) \parallel Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq) \mid Pt(s)$
(d) $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Au^+(aq) \mid Au(s)$

12.21 Preveja o potencial-padrão de célula e calcule a energia livre padrão das seguintes células galvânicas (o potencial-padrão dessas células foram obtidos no Exercício 12.19).
(a) $Pt(s) \mid Cr^{3+}(aq), Cr^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$
(b) $Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$
(c) $Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Cl^-(aq) \parallel Hg_2^{2+}(aq) \mid Hg(l)$
(d) $C(gr) \mid Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq) \parallel Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq) \mid Pt(s)$

12.22 Preveja o potencial-padrão e calcule a energia livre padrão para as células galvânicas que têm as seguintes reações:
(a) $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$
(b) $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$ em uma solução ácida
(c) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$
(d) $3\ Au^+(aq) \longrightarrow 2\ Au(s) + Au^{3+}(aq)$

12.23 O potencial-padrão da célula $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Pb^{2+}(aq) \mid Pb(s)$ é – 0,47 V. Se o potencial-padrão do eletrodo de cobre é +0,34 V, qual é o potencial-padrão do eletrodo de chumbo?

12.24 O potencial-padrão da célula $Fe(s) \mid Fe^{2+}(aq) \parallel Au^{3+}(aq) \mid Au(s)$ é +1,84 V. Qual é o potencial-padrão do eletrodo de ouro se o potencial-padrão do eletrodo de ferro é –0,44 V?

A série eletroquímica

12.25 Arranje os seguintes metais em ordem crescente de força como agentes redutores: (a) Cu, Zn, Cr, Fe; (b) Li, Na, K, Mg; (c) U, V, Ti, Al; (d) Ni, Sn, Au, Ag.

12.26 Arranje as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes oxidantes: (a) Co^{2+}, Cl_2, Ce^{4+}, In^{3+}; (b) NO_3^-, ClO_4^-, HBrO, $Cr_2O_7^{2-}$, todos em solução ácida; (c) H_2O_2, O_2, MnO_4^-, HClO, todos em solução ácida; (d) Ti^{3+}, Sn^{4+}, Hg_2^{2+}, Fe^{2+}.

12.27 Suponha que os seguintes pares redox são unidos para formar uma célula galvânica que gera corrente elétrica sob condições-padrão. Identifique o agente oxidante e o agente redutor, escreva o diagrama da célula e calcule o potencial-padrão da célula: (a) Co^{2+}/Co e Ti^{3+}/Ti^{2+}; (b) La^{3+}/La e U^{3+}/U; (c) H^+/H_2 e Fe^{3+}/Fe^{2+}; (d) O_3/O_2, OH^- e Ag^+/Ag.

12.28 Suponha que os seguintes pares redox são unidos para formar uma célula galvânica que gera corrente elétrica sob condições-padrão. Identifique o agente oxidante e o agente redutor, escreva o diagrama da célula e calcule o potencial-padrão da célula: (a) Pt^{2+}/Pt; e $AgF/Ag, F^-$; (b) Cr^{3+}/Cr^{2+} e I_3^-/I^-; (c) H^+/H_2 e Ni^{2+}/Ni; (d) O_3/O_2, OH^- e O_3, H^+/O_2.

12.29 Responda as seguintes questões e, para cada resposta "sim", escreva a reação balanceada da célula e calcule o potencial-padrão de célula. (a) O H_2 pode reduzir os íons Ni^{2+} a níquel metálico? (b) O cromo metálico pode seduzir os íons Pb^{2+} a chumbo metálico? (c) Os íons permanganato podem oxidar o cobre metálico a íons Cu^{2+} em solução ácida? (d) Os íons Fe^{3+} podem oxidar mercúrio metálico a mercúrio(I)?

12.30 Identifique as reações espontâneas na lista a seguir e, para cada reação espontânea, identifique o agente oxidante e calcule o potencial-padrão de célula:
(a) $Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \longrightarrow 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$
(b) $MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ Ce^{3+}(aq) \longrightarrow 5\ Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$
(c) $2\ Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Pb(s) + Pb^{4+}(aq)$
(d) $2\ NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

12.31 Identifique as reações espontâneas entre as reações seguintes e, para as reações espontâneas, escreva as semi-reações balanceadas de oxidação e de redução. Mostre que a reação é espontânea pelo cálculo da energia livre de reação.
(a) $Mg^{2+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow ?$ (b) $Al(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow ?$

12.32 Identifique a reação espontânea entre as reações seguintes e, para as reações espontâneas, escreva as semi-reações balanceadas de oxidação e de redução. Mostre que a reação é espontânea pelo cálculo da energia livre de reação.
(a) $Hg_2^{2+}(aq) + Ce^{3+}(aq) \longrightarrow ?$
(b) $Zn(s) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow ?$
(c) $O_2(g) + H^+(aq) + Hg(l) \longrightarrow ?$

12.33 O cloro é usado para deslocar o bromo do sal marinho, que contém brometo de sódio. O oxigênio poderia ser usado no lugar do cloro em uma solução acidificada? Se sim, por que não é usado?

12.34 Um químico está interessado em compostos formados pelo manganês, elemento do bloco *d*, e quer encontrar um modo de preparar Mn^{3+} a partir de Mn^{2+}. Seria adequado usar uma solução de dicromato de sódio acidificada?

12.35 (a) Baseado nos dados disponíveis no Apêndice 2B, escreva a reação de desproporcionamento do $Au^+(aq)$. (b) Usando os potenciais-padrão adequados, determine se o Au^+ será desproporcionado espontaneamente em solução aquosa.

12.36 (a) Baseado nos dados disponíveis no Apêndice 2B, escreva a reação de desproporcionamento do $Sn^{2+}(aq)$. (b) Usando os potenciais-padrão adequados, determine se o Sn^{2+} será desproporcionado espontaneamente em solução aquosa.

12.37 A partir dos dados disponíveis no Apêndice 2B, calcule o potencial-padrão para a semi-reação $U^{4+} + 4\,e^- \longrightarrow U(s)$.

12.38 A partir dos dados disponíveis no Apêndice 2B, calcule o potencial-padrão para a semi-reação $Ti^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Ti(s)$.

As constantes de equilíbrio

12.39 Determine as constantes de equilíbrio para as seguintes reações e células:
(a) $Pt(s) \mid Cr^{3+}(aq), Cr^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$
(b) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(c) O par redox Pb^{2+}/Pb em combinação com o par redox Hg_2^{2+}/Hg
(d) $In^{3+}(aq) + U^{3+}(aq) \longrightarrow In^{2+}(aq) + U^{4+}(aq)$

12.40 Determine as constantes de equilíbrio para as seguintes reações e células.
(a) Um par redox $AgI/Ag, I^-$ em combinação com um par redox I_2/I^-
(b) $Pt(s) \mid Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(s)$
(c) $2\,Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$
(d) $Cr(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Cr^{2+}(aq) + Zn(s)$

12.41 Um químico deseja fazer uma gama de compostos de prata(II). Uma solução de persulfato de sódio poderia ser usada para oxidar compostos de prata(I) a prata(II)? Se sim, qual seria a constante de equilíbrio da reação?

12.42 Um químico suspeita que o manganês(III) pode estar envolvido em uma reação bioquímica não-usual e deseja preparar alguns de seus compostos. O permanganato de potássio aquoso poderia ser usado para oxidar o manganês(II) a manganês(III)? Se sim, qual seria a constante de equilíbrio da reação?

A equação de Nernst

12.43 Calcule o quociente de reação, *Q*, para a reação da célula, dado o valor do potencial medido para a célula.
(a) $Pt(s) \mid Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq) \parallel Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq) \mid C(gr)$, $E = +\,1{,}33$ V
(b) $Pt(s) \mid O_2(g) \mid H^+(aq) \parallel Cr_2O_7^{2-}(aq),H^+(aq), Cr^{3+}(aq) \mid Pt(s)$, $E = +\,0{,}10$ V

12.44 Calcule o quociente de reação, *Q*, para a reação da célula, dado o valor do potencial medido para a célula.
(a) $Ag(s) \mid Ag^+(aq) \parallel ClO_4^-(aq), H^+(aq), ClO_3^-(aq) \mid Pt(s)$, $E = +\,0{,}40$ V
(b) $C(gr) \mid Cl_2(g) \mid Cl^-(aq) \parallel Au^{3+}(aq) \mid Au(s)$, $E = 0{,}00$ V

12.45 Uma célula de concentração consiste no mesmo par redox atuando como ânodo e cátodo, com diferentes concentrações de íons nos respectivos compartimentos. Calcule o potencial da célula para:
(a) $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Cu^{2+}(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Cu(s)$
(b) $Pt(s) \mid H_2(g, 1\ atm) \mid H^+(aq, pH = 4{,}0) \parallel H^+(aq, pH = 3{,}0) \mid H_2(g, 1\ atm) \mid Pt(s)$

12.46 Uma célula de concentração consiste no mesmo par redox atuando como ânodo e cátodo, com diferentes concentrações de íons nos respectivos compartimentos. Determine a concentração dos íons para as seguintes células:
(a) $Pb(s) \mid Pb^{2+}(aq, ?) \parallel Pb^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Pb(s)$, $E = 0{,}050$ V
(b) $Pt(s) \mid Fe^{3+}(aq,0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Fe^{3+}(aq, ?), Fe^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1} \mid Pt(s)$, $E = 0{,}10$ V

12.47 Determine o potencial das seguintes células.
(a) $Pt(s) \mid H_2(g, 1{,}0\ atm) \mid HCl(aq, 0{,}0010\ M) \parallel HCl(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid H_2(g, 1{,}0\ atm) \mid Pt(s)$
(b) $Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Ni^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Ni(s)$
(c) $Pt(s) \mid Cl_2(g, 100\ Torr) \mid HCl(aq, 1{,}0\ M) \parallel HCl(aq, 0{,}010\ M) \mid H_2(g, 450\ Torr) \mid Pt(s)$
(d) $Sn(s) \mid Sn^{2+}(aq, 0{,}020\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Sn^{4+}(aq, 0{,}060\ mol{\cdot}L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Pt(s)$

12.48 Determine o potencial das seguintes células:
(a) $Cr(s) \mid Cr^{3+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Pb^{2+}(aq, 1{,}00 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1} \mid Pb(s)$
(b) $Pt(s) \mid H_2(g, 1\ atm) \mid H^+(\ pH = 4{,}0) \parallel Cl^-(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(s)$
(c) $C(gr) \mid Sn^{4+}(aq, 0{,}0030\ mol{\cdot}L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Fe^{3+}(aq, 1{,}0 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0{,}40\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Pt(s)$
(d) $Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1}) \parallel Cl^-(aq, 1{,}0 \times 10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

12.49 Determine o que for desconhecido nas seguintes células:
(a) $Pt(s) \mid H_2(g, 1{,}0\ atm) \mid H^+(\ pH = ?) \parallel Cl^-(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$, $E = 0{,}33$ V
(b) $C(gr) \mid Cl_2(g, 1{,}0\ atm) \mid Cl^-(aq, ?) \parallel MnO_4^-(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1}), H^+(pH = 4{,}0), Mn^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1} \mid Pt(s)$, $E = -0{,}30$ V

12.50 Determine o que for desconhecido nas seguintes células:
(a) $Pt(s) \mid H_2(g, 1{,}0\ atm) \mid H^+(\ pH = ?) \parallel Cl^-(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$, $E = 0{,}30$ V (b) $Pb(s) \mid Pb^{2+}(aq, ?) \parallel Ni^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}) \mid Ni(s)$, $E = 0{,}040$ V

12.51 (a) Usando os dados do Apêndice 2B, calcule o produto de solubilidade do AgI.

12.52 (a) O potencial-padrão de redução do Ag_2CrO_4 a Ag(s) e íons cromato é 0,446 V. Escreva a semi-reação balanceada para a redução do cromato de prata. (b) Usando os dados da parte (a) e do Apêndice 2B, calcule o produto de solubilidade do $Ag_2CrO_4(s)$.

Os eletrodos íon seletivos

12.53 Suponha que o eletrodo de referência para a Tabela 12.1 seja o eletrodo-padrão de calomelano, $Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-([Cl^-] = 1{,}00\ mol.\ L^{-1})$, com $E°$ definido como 0. Sob esse sistema, qual seria o valor do

potencial para (a) o eletrodo-padrão de hidrogênio; (b) o par redox Cu^{2+}/Cu padrão?

12.54 Suponha que o eletrodo-padrão de calomelano, usado no Exercício 12.53, fosse substituído por um eletrodo de calomelano saturado (solução saturada com KCl). Como essa mudança afetaria as respostas do Exercício 12.53? A solubilidade do KCl é 35 g em 100 mL de H_2O.

A corrosão

12.55 Um guidom de uma bicicleta de aço, banhado com cromo, foi arranhado. O enferrujamento do ferro contido no aço será facilitado ou retardado pelo cromo?

12.56 Uma solução contém 1,0 mol·L^{-1} de cada um dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Ag^+. O que acontecerá se uma barra de estanho for colocada na solução?

12.57 (a) Qual é a fórmula química aproximada da ferrugem? (b) Qual é o agente oxidante na formação da ferrugem? (c) Como a presença de sal acelera o processo de enferrujamento?

12.58 (a) Qual é a solução de eletrólito na formação da ferrugem? (b) Como são protegidos os objetos de aço (ferro) pela galvanização e pelos ânodos de sacrifício? (c) Sugira dois metais que possam ser usados no lugar do zinco para a galvanização do ferro.

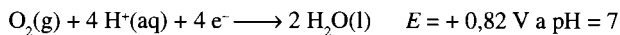
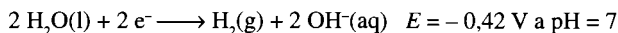
12.59 (a) Sugira dois metais que possam ser usados para proteção catódica de uma tubulação de titânio. (b) Quais são os outros fatores, além da posição relativa na série eletroquímica, que devem ser considerados na prática? (c) Algumas vezes a tubulação de cobre é conectada a canos de ferro em sistemas de encanamentos caseiros. Qual é o possível efeito do cobre nos canos de ferro?

12.60 (a) O alumínio pode ser usado como proteção catódica para um tanque de armazenamento subterrâneo? (b) Qual dentre os metais zinco, prata, cobre ou magnésio não pode ser usado como ânodo de sacrifício em uma tubulação de ferro enterrada? Explique sua resposta. (c) Qual é a solução de eletrólito para a proteção catódica de uma tubulação subterrânea, por um ânodo de sacrifício?

Eletrólise

Para os exercícios desta seção, baseie suas respostas nos potenciais listados na Tabela 12.1 ou Apêndice 2B. Para a redução e oxidação da água a pH = 7 considere:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \quad E = -0{,}42 \text{ V a pH} = 7$$

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \quad E = +0{,}82 \text{ V a pH} = 7$$

Ignore outros fatores tais como apassivação ou sobrepotencial.

12.61 Complete as seguintes afirmações: (a) Em uma célula eletrolítica, a oxidação ocorre no (ânodo, cátodo). (b) O ânodo é o eletrodo (positivo, negativo).

12.62 Complete a seguinte afirmação: (a) Em uma célula eletrolítica, os ânions migram para o (ânodo, cátodo) e os elétrons fluem do (ânodo, cátodo) para o (ânodo, cátodo).

12.63 Uma solução de $CoSO_4$(aq) 1 M foi eletrolisada, usando-se eletrodos inertes. Escreva (a) a reação de cátodo; (b) a reação de ânodo. (c) Assumindo nenhum sobrepotencial ou apassivamento nos eletrodos, qual é o potencial mínimo que deve ser fornecido à célula para que se inicie a eletrólise?

12.64 Uma solução de CsI(aq) 1 M foi eletrolisada, usando-se eletrodos inertes. Escreva (a) a reação de cátodo; (b) a reação de ânodo. (c) Assumindo nenhum sobrepotencial ou apassivamento nos eletrodos, qual é o potencial mínimo que deve ser fornecido à célula para que se inicie a eletrólise?

12.65 Soluções aquosas de (a) Mn^{2+}; (b) Al^{3+}; (c) Ni^{2+}; (d) Au^{3+} são eletrolisadas. Determine se o íon metálico ou a água será reduzido no cátodo.

12.66 O ânodo de uma célula eletrolítica foi construído de (a) Cr; (b) Pt; (c) Cu; (d) Ni. Determine se a oxidação que ocorrerá no ânodo será do metal ou da água.

12.67 Determine a quantidade de elétrons (em mols) necessária para produzir a substância indicada na célula eletrolítica: (a) 5,12 g de cobre a partir de solução de sulfato de cobre(II); (b) 200 g de alumínio a partir de óxido de alumínio fundido dissolvido em criolita; (c) 200 L de oxigênio gasoso a 273 K e 1,00 atm, a partir de solução aquosa de sulfato de sódio.

12.68 Uma carga total de 96,5 kC é passada através de uma célula eletrolítica. Determine a quantidade de substância produzida em cada caso: (a) a massa (em gramas) de prata metálica a partir de uma solução de nitrato de prata; (b) o volume de cloro gasoso (em litros a 273 K e 1,00 atm) a partir de uma solução de salmoura (solução concentrada de cloreto de sódio); (c) a massa de cobre (em gramas) a partir de uma solução de cloreto de cobre(II).

12.69 (a) Quanto tempo é requerido para depositar 4,4 mg de prata a partir de uma solução de nitrato de prata, usando uma corrente de 0,50 A? (b) Quando a mesma corrente é usada na mesma extensão de tempo, qual é a massa de cobre que será depositada a partir de uma solução de sulfato de cobre(II)?

12.70 (a) Quando uma corrente de 150 mA é usada por 8,0 h, qual o volume de gás flúor (em litros a 273 K e 1,0 atm) que pode ser produzido a partir de uma mistura fundida de fluoretos de potássio e de hidrogênio? (b) Usando a mesma corrente e período de tempo, quantos litros de oxigênio gasoso serão produzidos a 273 K e 1,0 atm pela eletrólise da água?

12.71 (a) Qual a corrente necessária para produzir 4,0 g de cromo metálico a partir de óxido de cromo(IV) em 24 h? (b) Qual é a corrente requerida para produzir 4,0 g de sódio metálico a partir de cloreto de sódio fundido, no mesmo tempo?

12.72 (a) Qual a corrente requerida para depositar 6,66 μg de ouro em 30,0 min a partir de solução aquosa de cloreto de ouro(III)? (b) Quanto tempo é necessário para depositar 6,66 μg de cromo a partir de solução de dicromato de potássio, usando corrente de 100 mA?

12.73 Quando uma solução de cloreto de rutênio foi eletrolisada por $5{,}00 \times 10^2$ s com uma corrente de $1{,}20 \times 10^2$ mA, foi depositado um total de 31,0 mg de rutênio. Qual é o número de oxidação do rutênio no cloreto de rutênio?

12.74 Uma amostra de 0,26 g de mercúrio foi produzida a partir de uma solução aquosa de nitrato de mercúrio, quando uma corrente de

210 mA foi aplicada por 1.200 s. Qual é o número de oxidação do mercúrio no nitrato de mercúrio?

12.75 Thomas Edison enfrentou o problema de medir a eletricidade que cada um dos seus clientes usava. Sua primeira solução foi usar o zinco como um "coulômetro", uma célula eletrolítica na qual a quantidade de eletricidade é determinada pela medida da massa do zinco depositada. Somente uma parte da corrente usada pelo cliente era passada através do coulômetro. Qual seria a massa de zinco depositada em um mês (de 31 dias) se 1,0 mA de corrente for passado através da célula continuamente?

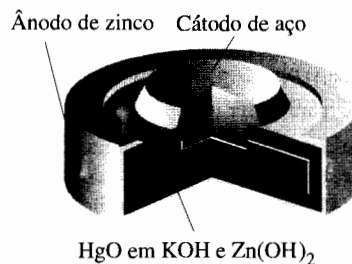
12.76 Uma solução alternativa para o problema descrito no Exercício 12.75 é coletar o hidrogênio produzido por eletrólise e medir o seu volume. Que volume seria armazenado a 273 K e 1,00 atm sob as mesmas condições?

As células práticas

Relacionados aos Quadros 12.1 e 12.2

12.77 Explique a diferença entre uma célula primária e uma célula secundária.

12.78 Explique a diferença entre uma célula primária e uma célula a combustível.

12.79 Qual é (a) o eletrólito; (b) o agente oxidante em uma célula de mercúrio (mostrada abaixo)? (c) Escreva a reação total para uma célula de mercúrio (ver Quadro 12.1).

12.80 Qual é (a) o eletrólito; (b) o agente oxidante durante a descarga de uma bateria de chumbo-ácido? (c) Escreva a reação que ocorre no cátodo durante a recarga de uma bateria de chumbo-ácido.

12.81 Explique como uma pilha seca gera eletricidade.

12.82 A densidade do eletrólito em uma bateria chumbo-ácido é medida para verificação de seu estado de carga. Explique como a densidade reflete o estado da carga.

12.83 (a) Qual é o eletrólito em uma célula de níquel-cádmio? (b) Escreva a reação que ocorre no ânodo quando a célula está sendo carregada.

12.84 (a) Por que grades de chumbo-antimônio são usadas como eletrodo nas baterias chumbo-ácido ao invés de placas lisas? (b) Qual é o agente redutor na bateria chumbo-ácido? (c) O potencial da célula chumbo-ácido é cerca de 2 V. Como, então a bateria do carro pode produzir 12 V para o seu sistema elétrico?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

12.85 Uma célula galvânica tem a reação de célula $M(s) + 2\,Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Zn(s) + M^{4+}(aq)$. O potencial-padrão da célula é 0,16 V. Qual é o potencial-padrão do par redox M^{4+}/M?

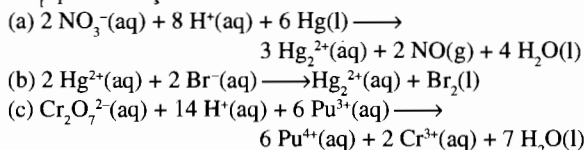
12.86 Usando os dados do Apêndice 2B, calcule o potencial-padrão da semi-reação $Ti^{4+}(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Ti(s)$?

12.87 O K_{ps} para o $Cu(IO_3)_2$ é $1,4 \times 10^{-7}$. Usando os dados disponíveis no Apêndice 2B, calcule o valor de $E°$ para a semi-reação $Cu(IO_3)_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) + 2\,IO_3^-(aq)$.

12.88 O K_{ps} para o $Ni(OH)_2$ é $6,5 \times 10^{-18}$. Usando os dados disponíveis no Apêndice 2B, calcule o potencial para a semi-reação $Ni(OH)_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s) + 2\,OH^-(aq)$.

12.89 O ouro pode ser oxidado, em solução ácida, pelos íons permanganato mas não pelos íons dicromato. Explique esta observação.

12.90 Qual é o potencial-padrão para a redução do oxigênio a água em (a) uma solução ácida; (b) uma solução básica? (c) O MnO_4^- é mais estável em uma solução aerada (uma solução saturada com oxigênio gasoso a 1 atm) ácida ou básica? Explique sua conclusão.

12.91 Para cada reação que for espontânea sob as condições normais, escreva o diagrama de célula, determine o potencial-padrão e calcule $\Delta G_r°$ para a reação.

(a) $2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 6\,Hg(l) \longrightarrow 3\,Hg_2^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$

(b) $2\,Hg^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Br_2(l)$

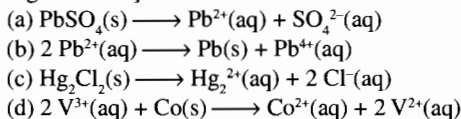
(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,Pu^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,Pu^{4+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$

12.92 Determine a constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações.

(a) $PbSO_4(s) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

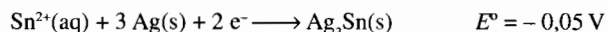
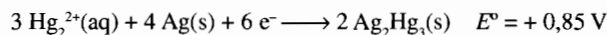
(b) $2\,Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Pb(s) + Pb^{4+}(aq)$

(c) $Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$

(d) $2\,V^{3+}(aq) + Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + 2\,V^{2+}(aq)$

12.93 Use os dados de potencial-padrão de eletrodo para calcular a solubilidade do (a) AgCl(s); (b) $Hg_2Cl_2(s)$; (c) $PbSO_4(s)$.

12.94 O amalgama dentário, uma solução sólida de prata e estanho em mercúrio, é usado para preencher cavidades de dentes. Duas das semi-reações que podem acontecer neste preenchimento são

$$3\,Hg_2^{2+}(aq) + 4\,Ag(s) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Ag_2Hg_3(s) \qquad E° = +0,85\ V$$

$$Sn^{2+}(aq) + 3\,Ag(s) + 2\,e^- \longrightarrow Ag_3Sn(s) \qquad E° = -0,05\ V$$

Sugira uma razão pela qual, quando você acidentalmente morde um papel de alumínio com um dente que contenha uma obturação de prata, você pode sentir dor. Escreva uma equação química balanceada para justificar sua sugestão.

12.95 Conhecendo os dados do Apêndice 2B e que o potencial da semi-reação $F_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ HF(aq)$ é $E° = +3,03$ V, calcule o valor de K_a para o HF.

12.96 Um *handbook* (manual técnico) contém tabelas de valores termodinâmicos para as reações comuns. Se você deseja saber se uma determinada reação é espontânea sob as condições-padrão, quais das seguintes propriedades poderiam fornecer diretamente esta informação (sob consulta) e quais não poderiam? Explique suas respostas.
(a) $\Delta G_r°$; (b) $\Delta H_r°$; (c) $\Delta S_r°$; (d) $\Delta U_r°$; (e) $E°$; (f) K.

12.97 Calcule o potencial-padrão e o potencial real para a célula galvânica Pt(s) | Fe^{3+}(aq, 1,0 mol·L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0,0010 mol·L^{-1}) || Ag^+(aq, 0,010 mol·L^{-1}) | Ag(s). Compare e comente suas respostas.

12.98 Os seguintes itens foram retirados de um almoxarifado de peças para construção de células galvânicas: dois béqueres de 250 mL e uma ponte salina, um voltímetro ligado a fios e pinças, 200 mL de solução de $CrCl_3$(aq) 0,010 M, 200 mL de solução de $CuSO_4$(aq) 0,16 M, um pedaço de fio de cobre e um pedaço plano de metal cromado.
(a) Descreva a construção da célula galvânica. (b) Escreva as semi-reações de ânodo e cátodo. (c) Escreva a reação da célula. (d) Escreva o diagrama de célula para a célula galvânica. (e) Qual é o potencial esperado para a célula?

12.99 Em um neurônio (uma célula nervosa), a concentração de íons K^+ dentro da célula é cerca de 20 a 30 vezes a de fora da célula. Qual seria a diferença de potencial, entre o interior e o exterior da célula, que você esperaria que fosse medida, se esta fosse devida somente à diferença entre as concentrações dos íons potássio?

12.100 O potencial para a célula Zn(s) | Zn^{2+}(aq, ?) || Pb^{2+}(aq, 0,10 mol·L^{-1}) | Pb(s) é 0,66 V. Qual é a molaridade dos íons Zn^{2+}?

12.101 A que classe de sistema (aberto, fechado ou isolado) pertence cada uma das seguintes células: (a) célula seca; (b) célula a combustível; (c) bateria níquel-cádmio?

12.102 Uma corrente de 15,0 A deposita 50,0 g de háfnio metálico a partir de uma solução aquosa em 2,00 h. Qual é o número de oxidação do háfnio na solução?

12.103 Em um eletrodo de titânio ocorreu uma perda de massa de 12,57 g em 6,00 h, quando uma corrente de 4,70 A foi usada em uma célula eletrolítica. Qual é o número de oxidação do titânio em solução?

12.104 Um metal forma um sal MCl_3. A eletrólise do sal fundido com uma corrente de 0,700 A por 6,63 h produz 3,00 g do metal. Qual é a massa molar deste metal?

12.105 Um dos estágios da extração do ouro de rochas envolve a dissolução do metal da rocha com uma solução básica de cianeto de sódio, que foi intensamente aerada. Desse estágio, resulta a formação de íons $[Au(CN)_2]^-$ solúveis. O próximo estágio é a precipitação do ouro pela adição de pó de zinco, formando $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Escreva as equações balanceadas para as semi-reações e a equação total redox para ambos os estágios.

12.106 Calcule o potencial-padrão para o par Cu^+/Cu a partir dos potenciais dos pares Cu^{2+}/Cu^+ e Cu^{2+}/Cu.

12.107 Considere a célula galvânica Pt(s) | Sn^{4+}(aq, 0,010 mol·L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0,10 mol·L^{-1}) || O_2(g, 1 atm) | H^+(aq, pH = 4,00) | C(gr).
(a) Qual é o potencial-padrão da célula? (b) Escreva a reação da célula. (c) Calcule o potencial real da célula. (d) Determine a constante de equilíbrio da reação de célula. (e) Calcule a energia livre da reação da célula. (f) Suponha que o potencial medido na célula seja 0,89 V. Considerando que todas as outras concentrações são precisas, qual é o pH mais preciso da solução?

12.108 Mostre como um eletrodo de prata-cloreto de prata (prata em contato com AgCl sólido e uma solução de íons Cl^-) e um eletrodo de hidrogênio podem ser usados para medir (a) o pH; (b) o pOH.

12.109 Quando um pHmetro foi padronizado com uma solução-tampão ácido bórico-borato com pH 9,40, o potencial da célula foi de 0,060 V. Quando o tampão foi substituído por uma solução de concentração desconhecida de íons hidroxônio, o potencial da célula foi de 0,22 V. Qual é o pH da solução?

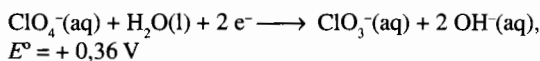
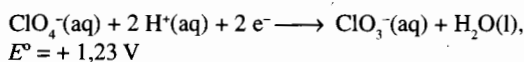
12.110 (a) Quantos mols de íons hidroxônio são produzidos em um ânodo de platina na eletrólise de 200 mL de solução de sulfato de cobre, usando uma corrente de 4,00 A por 30 min? (b) Se o pH da solução era inicialmente de 7,0 qual será o pH da solução após a eletrólise? Assuma que não há variação de volume.

12.111 No processo eletrolítico de refino de cobre, pastilhas de cobre são usadas como ânodo, e oxidadas. Os íons cobre(II) que são produzidos na oxidação são reduzidos no cátodo com pureza muito maior. As impurezas do cobre em pastilhas incluem ferro, níquel, prata, ouro, cobalto e traços de muitos outros metais. O material que não é oxidado no ânodo cai no fundo da célula eletrolítica e é chamado de "lama do ânodo". Quais são alguns dos componentes da lama do ânodo? Explique sua escolha.

12.112 Usando somente os dados do Apêndice 2B, calcule a constante de acidez para o HBrO.

12.113 A redução do ClO_4^- pode ser feita tanto em solução ácida como básica. As duas semi-reações são

$$ClO_4^-(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(l),$$
$$E° = +\ 1,23\ V$$

$$ClO_4^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + 2\ OH^-(aq),$$
$$E° = +\ 0,36\ V$$

(a) Mostre como esses processos estão relacionados, obtendo uma expressão que dê a dependência do potencial da célula com o pH, para cada uma das semi-reações. (b) Qual é o potencial de cada reação em solução neutra?

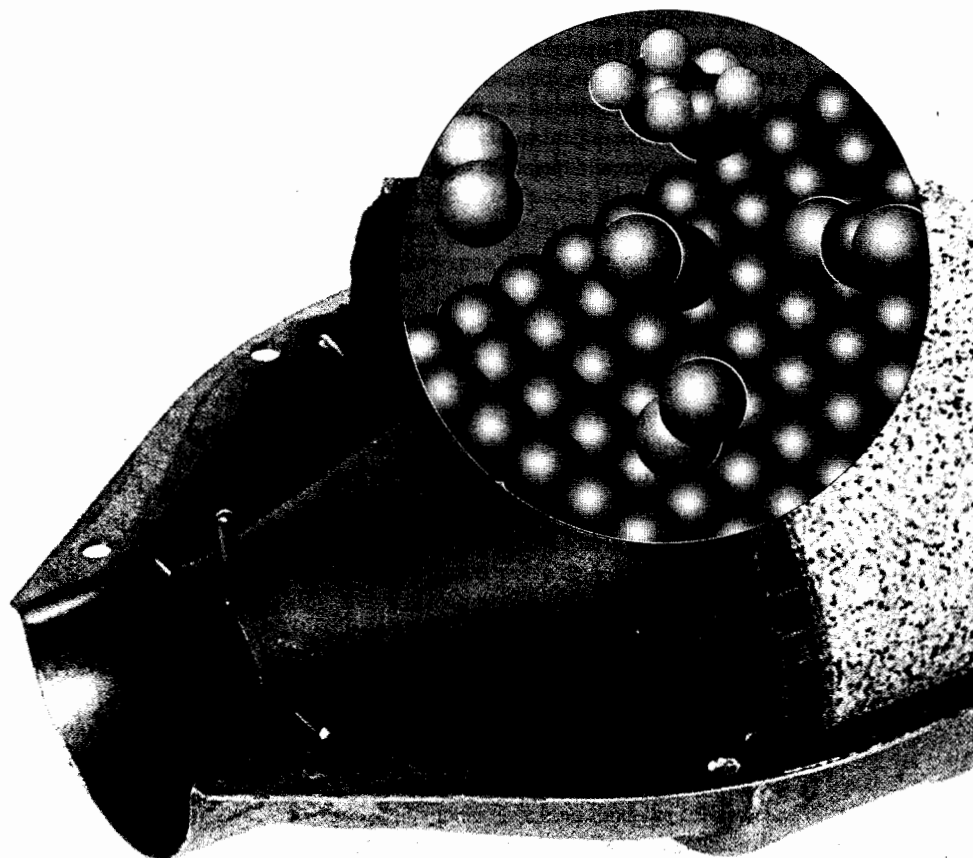
12.114 (a) Derive uma expressão que dê a variação do potencial da célula em função da [Ag^+] para a redução do Ag^+(aq) a Ag(s).
(b) Mostre como esse potencial está relacionado com o potencial de redução dos haletos de prata AgX (X = Cl, Br, I) e seus valores de K_{ps}.

12.115 Uma solução de $Mn(NO_3)_2$ (0,150 mol·L^{-1}) e $Fe(NO_3)_2$ (0,100 mol·L^{-1}) é colocada em um béquer e o pH é ajustado para 5,00 pela adição de ácido nítrico. Dois eletrodos de platina são inseridos e uma corrente é passada através da solução para depositar os metais.
(a) Escreva as semi-reações para a redução dos íons metálicos e também para o processo de oxidação mais provável. (b) Baseado na

resposta a questão (a) e ignorando o possível efeito de sobrepotencial, calcule os potenciais nos quais Mn e Fe podem ser depositados destas soluções. (c) Qual metal deverá depositar-se primeiro? (d) O primeiro metal poderá ser reduzido quantitativamente ao tempo que o segundo começa a ser reduzido? Determine isso calculando a concentração residual do metal que se deposita primeiro quando o segundo começa a ser reduzido.

12.116 Considere a eletrodeposição de um cátion metálico +1, a partir de uma solução de concentração desconhecida, de acordo com a semi-reação $M^+ + e^- \longrightarrow M$, com um potencial-padrão E^o. Quando a semi-célula é conectada a uma semi-célula de oxidação apropriada, e a corrente é passada, o cátion M^+ começa a ser depositado a um potencial E_1. A que valor (E_2) deve ser ajustado o potencial aplicado, relativamente a E_1, se 99,99% do metal deve ser removido da solução?

CAPÍTULO 13

Os processos em andamento neste conversor catalítico cerâmico incluem as reações mostradas no destaque. Fragmentos de hidrocarbonetos não-queimados e moléculas de monóxido de carbono e óxido nítrico são convertidas em substâncias menos tóxicas, tais como nitrogênio e dióxido de carbono, por reações na superfície do catalisador.

Por que precisamos conhecer este assunto?

A cinética química nos dá subsídios para entender como as reações químicas ocorrem em nível atômico, o que nos leva ao coração da química. Isso nos permite, por exemplo, construir um modelo para a atmosfera — os efeitos nocivos dos poluentes, bem como os processos naturais que influenciam nosso clima. A cinética química é importante na biologia e na medicina porque a saúde representa um balanço entre um grande número de reações que ocorrem em nosso organismo. O desenvolvimento de catalisadores, que são substâncias que fazem com que as reações ocorram mais rapidamente, é um ramo da cinética química que é crucial para a solução de problemas importantes, tais como a fome no mundo e o desenvolvimento de novos combustíveis.

O que precisamos conhecer previamente?

Muito deste capítulo independe de outros conhecimentos, mas é útil conhecer um pouco sobre o modelo cinético dos gases (Seção 4.12) e a existência de constantes de equilíbrio (Seção 9.2).

Cinética Química

Embora a termodinâmica nos informe a direção e a extensão de uma mudança química, ela não nos diz como nem a que velocidade a reação se realiza. Vimos que algumas reações termodinamicamente espontâneas — como, por exemplo, a decomposição de benzeno em carbono e hidrogênio — não parecem ocorrer absolutamente, enquanto outras reações — como reações de transferência de próton — atingem o equilíbrio muito rapidamente. Neste capítulo, examinaremos os detalhes íntimos de como as reações progridem, o que determina suas velocidades e como controlar estas velocidades. O estudo das velocidades das reações químicas é chamado de **cinética química**. Ao estudar a termodinâmica, consideramos apenas os estados inicial e final de um processo químico e ignoramos o que acontece entre eles. Na cinética química, estamos interessados nos estágios intermediários do processo — os detalhes das mudanças que átomos e moléculas sofrem durante as reações.

Estes detalhes ajudam a esclarecer o grande intervalo de velocidades de reações observado e são usados para idealizar maneiras de influenciar estas velocidades. Por exemplo, os cientistas estão, hoje em dia, buscando maneiras econômicas de fazer hidrogênio por eletrólise da água: hidrogênio barato poderia significar combustível barato e uma redução nas emissões de dióxido de carbono. A reação de eletrólise é lenta, mas estudos da velocidade da reação revelaram que a lentidão da reação vem da grande força da ligação H—H. Os químicos têm sido capazes de usar este conhecimento para desenvolver materiais especiais para eletrodos que adsorvem hidrogênio de uma maneira que enfraquece ou mesmo dissocia a ligação H—H e facilita a reação.

Velocidades de reação

O que queremos dizer por "velocidade" de uma reação química? Informalmente, sabemos que uma reação é rápida se os produtos são formados rapidamente, como acontece em uma reação de precipitação ou uma explosão (Fig. 13.1). Uma reação é lenta se os produtos são formados em um longo intervalo de tempo, como acontece na corrosão ou no apodrecimento de material orgânico (Fig. 13.2). Entretanto, para progredirmos, precisamos de uma definição precisa e quantitativa.

13.1 A concentração e a velocidade de reação

No dia-a-dia, uma velocidade é definida como a mudança de uma propriedade dividida pelo tempo que ela leva para ocorrer. Por exemplo, a velocidade de um automóvel, a razão da mudança de sua posição, é definida como a distância percorrida dividida pelo tempo gasto. Obtemos a velocidade *média* se dividirmos a distância do percurso pelo tempo gasto para o mesmo; obtemos a velocidade *instantânea* se cronometrarmos o tempo gasto pelo carro em uma pequena distância em qualquer ponto do seu percurso. Em química, estamos interessados em quão rapidamente os reagentes são consumidos ou os produtos são formados. Definimos **velocidade de reação** como a mudança de concentração de um dos reagentes dividida pelo intervalo de tempo no qual a mudança ocorre. Como a velocidade pode mudar com o tempo, se representarmos a mudança na concentração molar de um reagente R por ΔR e o intervalo de tempo por Δt, a **velocidade média da reação** é:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de R} = -\frac{\Delta[\text{R}]}{\Delta t} \quad \textbf{(1a)}$$

Como os reagentes são consumidos em uma reação, a concentração molar de R decresce com o tempo e Δ[R] é negativo. O sinal menos na Eq. 1a assegura que a velocidade é positiva, que

FIGURA 13.1 As reações acontecem com uma grande variedade de velocidades. Algumas são muito rápidas, como explosões de dinamite. Uma série de cargas foram detonadas para demolir este prédio velho. Cada explosão está terminada em uma fração de segundo.

é a convenção normal em cinética química. Se seguirmos a concentração de um produto P, expressaremos a velocidade como:

$$\text{Velocidade média de formação de P} = \frac{\Delta[\text{P}]}{\Delta t} \tag{1b}$$

Nessa expressão, $\Delta[\text{P}]$ é a mudança da concentração molar de P: é uma quantidade positiva porque o produto é formado no decorrer do tempo.

Por exemplo, suponhamos que estejamos estudando a reação $2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ e descobrimos que, durante um intervalo de 100 s, a concentração de HI decresceu de 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para 3,50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Representaríamos a velocidade da reação como:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de HI} = -\frac{(3{,}50 - 4{,}00)(\text{mmol HI})\cdot\text{L}^{-1}}{100\,\text{s}}$$

$$= 5{,}0 \times 10^{-3}(\text{mmol HI})\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Esse cálculo revela que as unidades usadas para representar velocidades de reações são mols por litro por segundo ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), mas outras unidades para tempo (como minutos ou mesmo horas) também são encontradas para reações mais lentas. Observe, também, que, quando apresentamos uma velocidade de reação, temos que ser cuidadosos em especificar a qual espécie a velocidade se refere. Por exemplo, a velocidade de consumo de HI é duas vezes a velocidade de formação de H_2 na reação acima, porque duas moléculas de HI são usadas para fazer uma molécula de H_2. Encontramos as relações entre as várias maneiras de apresentar uma velocidade de uma certa reação usando a estequiometria da reação. Por exemplo, a velocidade média de desaparecimento de HI é relacionada à velocidade de aparecimento de H_2 por:

$$-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

É possível apresentar uma velocidade média única de uma reação sem precisar especificar a espécie. A **velocidade média única** da reação $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ é qualquer uma das quatro quantidades iguais seguintes:

$$\text{Velocidade média da reação} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t} \tag{2}$$

A divisão pelos coeficientes estequiométricos leva em conta as relações estequiométricas entre reagentes e produtos. Não há necessidade de especificar as espécies quando apresentamos a velocidade média única.

FIGURA 13.2 Outras reações são muito lentas, como o lento crescimento da corrosão na proa do Titanic no fundo do frio Oceano Atlântico.

AUTOTESTE **13.1A** A velocidade da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ é apresentada como $1{,}15(\text{mmol NH}_3)\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Qual é a velocidade em termos do desaparecimento de H_2?

[***Resposta***: $1{,}73(\text{mmol H}_2)\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]

AUTOTESTE 13.1B Qual é (a) a velocidade da mesma reação em termos de N_2; (b) a velocidade única?

A técnica que usamos para medir uma velocidade de reação depende de quão rapidamente a reação acontece. Algumas reações biologicamente interessantes podem demorar semanas para mostrar alguma mudança na composição, mas algumas reações químicas são muito rápidas. Técnicas especiais têm que ser usadas quando a reação é tão rápida que termina em segundos. Com lasers, os químicos podem estudar reações que estão completas em um picossegundo (1 ps = 10^{-12} s). As técnicas mais recentes podem monitorar reações que estão completas após alguns femtossegundos (1fs = 10^{-15} s), conforme descrito no Quadro 13.1. Nesta escala de tempo, os átomos mal estão se movendo e eles são apanhados em flagrante no ato da reação.

Todas as técnicas usadas para estudar reações rápidas monitoram concentrações espectroscopicamente, como descrito na Técnica Principal 2. Por exemplo, suponhamos que estamos estudando o efeito de um clorofluorcarboneto na concentração de ozônio, um gás azul. Poderíamos usar um espectrômetro para monitorar a absorção responsável pela cor e interpretar a intensidade de absorção em termos da concentração molar de moléculas O_3. Na **técnica de fluxo interrompido**, soluções dos reagentes são forçadas em uma câmara de mistura muito rapidamente e a formação de produtos é observada espectroscopicamente (Fig. 13.3). Este procedimento é comumente usado para estudar reações biologicamente importantes.

A velocidade de uma reação é a mudança na concentração de uma espécie dividida pelo tempo que leva para a mudança ocorrer. Técnicas espectroscópicas são amplamente usadas para monitorar a concentração, particularmente para reações rápidas.

13.2 A velocidade instantânea de reação

A maior parte das reações desacelera à medida que os reagentes são consumidos. Em outras palavras, a velocidade da reação muda à medida que a reação progride. Ela pode ainda mudar no intervalo de tempo em que a mudança de concentração está sendo medida. Para termos certeza de que a velocidade da reação se aplica a um determinado instante no decurso de uma reação, precisamos fazer duas medidas o mais próximas no tempo possível. A melhor aproximação para a velocidade em um instante único é obtida traçando-se uma tangente no gráfico de concentração *versus* tempo. A inclinação desta tangente é chamada de **velocidade instantânea** da reação. No gráfico da Figura 13.4, a tangente é menos inclinada a 10 semanas do que a 5 semanas, de modo que a velocidade instantânea decresce com o tempo. Daqui para a frente, *quando falarmos de uma velocidade de reação, estaremos nos referindo sempre a uma velocidade instantânea.* As definições na Eq. 1 podem facilmente ser adaptadas para nos referirmos à velocidade instantânea de uma reação.

Como fazemos isto?

Consideramos dois tempos, t e $t + \Delta t$, muito próximos; imagine medirmos as concentrações correspondentes e calcularmos a velocidade pela Eq. 1. Então, diminuímos o intervalo c repetimos o cálculo. Podemos imaginar a continuação deste processo até que o intervalo Δt fique infinitamente pequeno (designado dt) e a mudança na concentração molar do reagente R se torne infinitesimal (designada d[R]). Então definimos a velocidade instantânea como a razão

$$\text{Velocidade de desaparecimento de R} = -\frac{d[R]}{dt} \qquad \textbf{(3a)}$$

Para um produto P, escrevemos

$$\text{Velocidade de formação de P} = \frac{d[P]}{dt} \qquad \textbf{(3b)}$$

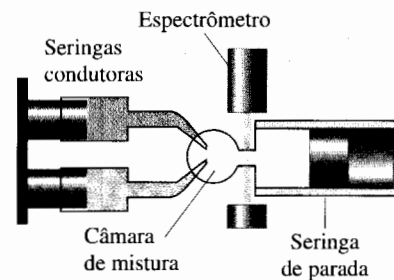



FIGURA 13.3 Em um experimento de fluxo interrompido, os êmbolos à esquerda empurram soluções dos reagentes na câmara de reação. O progresso da reação é então monitorado espectroscopicamente em função do tempo.

QUADRO 13.1 COMO PODEMOS SABER... O QUE ACONTECE COM OS ÁTOMOS DURANTE UMA REAÇÃO?

O mais rápido que qualquer coisa pode acontecer em uma reação química está em uma escala de tempo de aproximadamente 1 femtossegundo (1 fs = 10^{-15} s). Este é o tempo que leva para uma ligação esticar ou dobrar, e talvez se quebrar. Se pudéssemos seguir os átomos nessa escala de tempo, poderíamos fazer um filme das mudanças nas moléculas à medida que elas tomam parte em uma reação química. O novo campo da *femtoquímica*, o estudo de processos muito rápidos, está próximo de nos levar a realizar este sonho. Os lasers podem emitir pulsos de radiação eletromagnética muito curtos, porém muito intensos, de modo que eles podem ser usados para estudar processos em escalas de tempo muito curtas.

No entanto, essa técnica tem sido aplicada apenas para reações muito simples. Por exemplo, é possível observar o par iônico Na^+I^- se decompor em fase gasosa em átomos separados Na e I. No início, o íon de sódio e o iodeto estão ligados pela atração coulombiana de cargas opostas. O par é então atingido por um pulso de um femtossegundo de radiação de um laser. Este pulso excita um elétron do íon I^- para o íon Na^+, criando assim uma molécula NaI na qual os átomos estão ligados por uma ligação covalente. A molécula tem muita energia, e a distância de ligação varia à medida que os átomos oscilam para dentro e para fora. Nesse ponto, um segundo pulso de um femtossegundo é disparado sobre a molécula. A radiação no segundo pulso tem uma freqüência que pode ser absorvida pela molécula apenas quando os átomos têm uma separação específica. Se o pulso é absorvido, sabemos que os átomos da molécula em vibração têm aquela separação internuclear específica.

A ilustração mostra um resultado típico. A absorção atinge um máximo sempre que a distância da ligação Na—I volta ao valor ao qual o segundo pulso está sintonizado. Os picos mostram que o átomo de sódio se afasta do átomo de iodo (correspondendo aos mínimos da curva), apenas para ser recapturado (nos máximos) novamente. A separação dos máximos é de cerca de 1,3 ps (1 ps = 10^{-12} s), de modo que o átomo Na leva esse tempo para se afastar e ser recapturado pelo átomo I. Podemos ver que os picos decrescem progressivamente de intensidade, mostrando que alguns átomos de Na escapam de seus companheiros I em cada vibração. Leva aproximadamente 10 oscilações para fora até que um átomo de Na consegue escapar. Quando o experimento é feito usando brometo de sódio, o átomo de sódio escapa após aproximadamente uma oscilação, mostrando que um átomo de Na pode escapar mais rapidamente de um átomo Br do que de um átomo I.

Espectro de femtossegundo da molécula NaI em fase gasosa à medida que ela se dissocia nos seus átomos separados. Um pico no espectro inferior é observado sempre que a distância de ligação no NaI atinge um determinado valor.

Os coeficientes diferenciais d[R]/dt e d[P]/dt são as expressões matemáticas para a inclinação da tangente traçada em uma curva no tempo de interesse. Similarmente, a velocidade instantânea de uma reação é definida na Eq. 2, porém com coeficientes diferenciais:

$$\text{Velocidade de reação} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \quad \textbf{(3c)}$$

Como é difícil traçar a olho uma tangente com exatidão, é melhor usar um computador para analisar a curva. Um método alternativo muito superior — que encontraremos na Seção 13.4 — é apresentar velocidades usando um procedimento que evita completamente o uso de tangentes.

A velocidade instantânea de reação é a inclinação da tangente traçada no gráfico de concentração versus tempo; para a maior parte das reações, a velocidade decresce à medida que a reação progride.

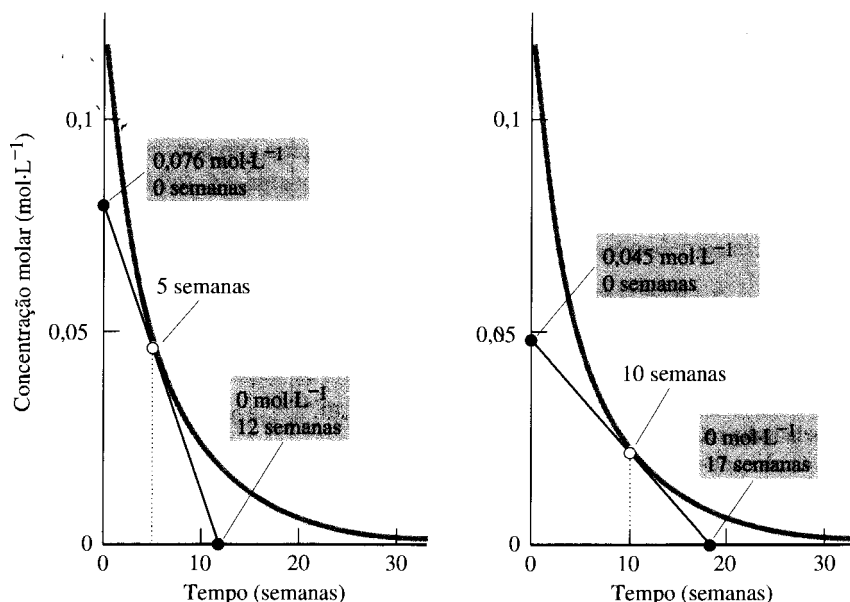
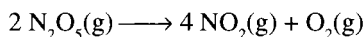



FIGURA 13.4 Dois exemplos de determinação da velocidade de deterioração de penicilina ao ser estocada. Note que a velocidade, depois de 5 semanas, é maior do que a velocidade após 10 semanas, quando menos penicilina está presente.

13.3 As leis de velocidade e a ordem de reação

Os químicos quase sempre descobrem tendências em dados de velocidades de reações examinando a **velocidade inicial** da reação, a mudança instantânea na concentração de uma espécie no comecinho da reação (Fig. 13.5). A vantagem de examinar a velocidade inicial é que, mais tarde, na reação, os produtos presentes podem afetar a velocidade; a interpretação da velocidade é então muito complicada. Não há produtos presentes no começo da reação, assim qualquer tendência que exista é mais fácil de ser encontrada.

Por exemplo, suponhamos que tivéssemos que medir diferentes massas de pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, sólido, colocá-los em diferentes frascos do mesmo volume, imergir estes frascos em um banho de água a 65°C para vaporizar todo o sólido e, então, em intervalos regulares de tempo, observar as concentrações de reagentes e produtos na reação

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

Medimos a velocidade inicial de reação em cada frasco traçando a tangente a cada curva em $t = 0$ (as linhas pretas na Fig. 13.5). Vamos encontrar velocidades iniciais de decomposição do vapor maiores — tangentes mais inclinadas — nos frascos com concentrações iniciais de N_2O_5 maiores. De fato, vamos achar que a velocidade inicial é proporcional à concentração inicial de N_2O_5 (Fig. 13.6), de modo que podemos escrever

$$\text{Velocidade inicial} = k \times \text{concentração inicial}$$

onde k é uma constante, chamada de **constante de velocidade** da reação. O valor experimental de k para esta reação, a inclinação da linha reta na Figura 13.6, é $5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. A mesma constante de velocidade se aplica a cada concentração inicial, desde que a temperatura seja constante.

A velocidade da reação é diretamente proporcional às concentrações de N_2O_5 em todos os estágios da reação, não apenas à do começo. Concluímos, portanto, que em *qualquer* estágio da reação

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } N_2O_5 = k \times \text{concentração de } N_2O_5$$

Essa equação é um exemplo de **lei de velocidade**, uma expressão para a velocidade de reação instantânea em termos da concentração de uma espécie em qualquer instante.

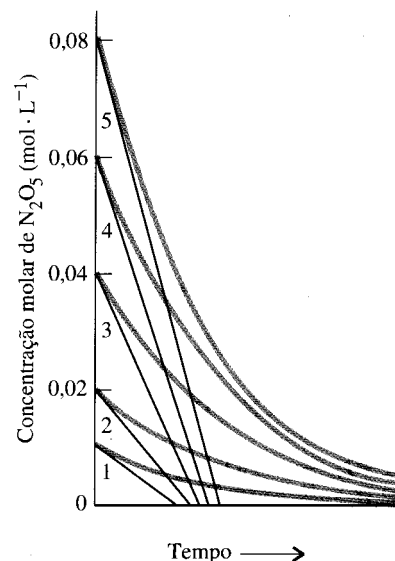
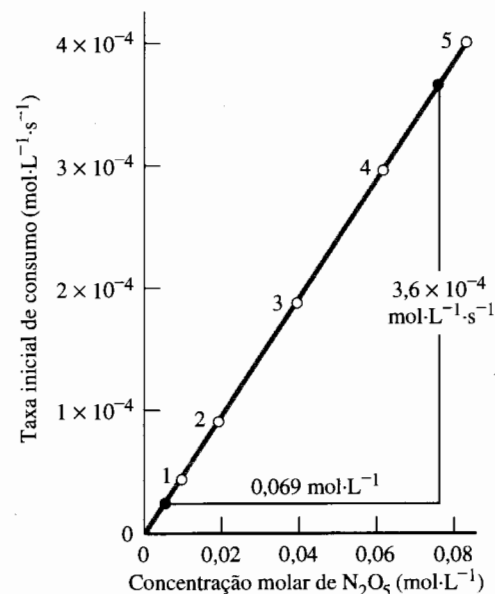



FIGURA 13.5 Definição da velocidade inicial de reação. Aqui vemos como a velocidade inicial de consumo de um reagente é determinada traçando-se a tangente à curva no início da reação.

FIGURA 13.6 A velocidade inicial é proporcional à concentração inicial, como é mostrado pela linha reta obtida quando a velocidade é colocada em gráfico em função da concentração para as cinco amostras da Fig. 13.5. Este gráfico também ilustra como obtemos os valores usados para calcular a inclinação da linha reta.

Cada reação tem sua própria lei de velocidade e constante de velocidade k característica (Tabela 13.1). A constante de velocidade é independente das concentrações dos reagentes mas depende da temperatura. Para a decomposição de N_2O_5 a 65°C a lei de velocidade é

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } N_2O_5 = k\,[N_2O_5] \qquad k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1} \qquad (4)$$

TABELA 13.1 Leis de velocidade e constantes de velocidade

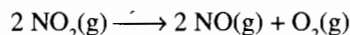
Reação	Lei de velocidade*	Temperatura, K	Constante de velocidade
Fase gasosa			
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\ \mathbf{HI}$	$k[H_2][I_2]$	500	$4{,}3 \times 10^{-7}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
		600	$4{,}4 \times 10^{-4}$
		700	$6{,}3 \times 10^{-2}$
		800	2,6
$2\ \mathbf{HI} \longrightarrow H_2 + I_2$	$k[HI]^2$	500	$6{,}4 \times 10^{-9}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
		600	$9{,}7 \times 10^{-6}$
		700	$1{,}8 \times 10^{-3}$
		800	$9{,}7 \times 10^{-2}$
$2\ \mathbf{N_2O_5} \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$k[N_2O_2]$	298	$3{,}7 \times 10^{-5}\ s^{-1}$
		318	$5{,}1 \times 10^{-4}$
		328	$1{,}7 \times 10^{-3}$
		338	$5{,}2 \times 10^{-3}$
$2\ \mathbf{N_2O} \longrightarrow 2\ N_2 + O_2$	$k[N_2O]$	1.000	$0{,}76\ s^{-1}$
		1.050	3,4
$2\ \mathbf{NO_2} \longrightarrow 2\ NO + O_2$	$k[NO_2]^2$	573	$0{,}54\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
$\mathbf{C_2H_6} \longrightarrow 2\ CH_3$	$k[C_2H_6]$	973	$5{,}5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$
ciclopropano ⟶ propeno	k[ciclopropanó]	773	$6{,}7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$
Solução aquosa			
$\mathbf{H^+} + OH^- \longrightarrow H_2O$	$k[H^+][OH^-]$	298	$1{,}5 \times 10^{11}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
$\mathbf{CH_3Br} + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$	$k[CH_3Br][OH^-]$	298	$2{,}8 \times 10^{-4}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
$\mathbf{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$	$k[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]$	298	$1{,}8 \times 10^{-4}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$

* Para a velocidade de consumo ou formação da substância em negrito na coluna das reações.

onde $[N_2O_5]$ representa a concentração molar de N_2O_5.

Em cinética química, os colchetes denotam concentração molar, com as unidades $mol \cdot L^{-1}$ subentendidas.

Nem toda lei de velocidade é assim simples. Se fizermos medidas semelhantes na reação

$$2\ NO_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$$

não vamos encontrar uma reta quando pusermos em gráfico a velocidade *versus* a concentração de NO_2 (Fig. 13.7a). No entanto, quando fizermos o gráfico da velocidade em função do *quadrado* da concentração de NO_2, obteremos uma reta (Fig. 13.7b). Esse resultado mostra que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração, e podemos escrever

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } NO_2 = k \times (\text{concentração de } NO_2)^2$$

A partir da inclinação da reta na Fig. 13.7b, $k = 0{,}54\ L \cdot (mol\ NO_2)^{-1} s^{-1}$ a 300°C; assim, a lei de velocidade para a decomposição de NO_2 a essa temperatura é

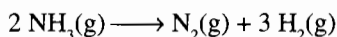
$$\text{Velocidade de desaparecimento de } NO_2 = k[NO_2]^2$$
$$k = 0{,}54\ L \cdot (mol\ NO_2)^{-1} s^{-1} \qquad (5)$$

As decomposições de N_2O_5 e NO_2 têm leis de velocidade diferentes, mas ambas têm a forma

$$\text{Velocidade} = k \times (\text{concentração})^a \qquad (6)$$

com $a = 1$ para a reação do N_2O_5 e $a = 2$ para a reação do NO_2. A reação do N_2O_5 é um exemplo de uma **reação de primeira ordem**, porque sua velocidade é proporcional à *primeira* potência da concentração (isto é, $a = 1$). A decomposição do NO_2 é um exemplo de uma **reação de segunda ordem**, porque sua velocidade é proporcional à *segunda* potência da concentração (isto é, $a = 2$). Se dobrarmos a concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem, a velocidade da reação dobra. Se dobrarmos a concentração de reagente em qualquer reação de segunda ordem, aumentamos a velocidade da reação por um fator de $2^2 = 4$.

A maior parte das reações que vamos encontrar são de primeira ou segunda ordem — mas algumas reações têm outras ordens (valores diferentes de a na Eq. 6). Por exemplo, a amônia se decompõe em nitrogênio e hidrogênio em um fio de platina quente:

$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido (Fig. 13.8). Sua lei de velocidade é, portanto

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } NH_3 = k \qquad (7)$$

Essa decomposição é um exemplo de uma **reação de ordem zero**, uma reação para a qual a velocidade é independente da concentração.

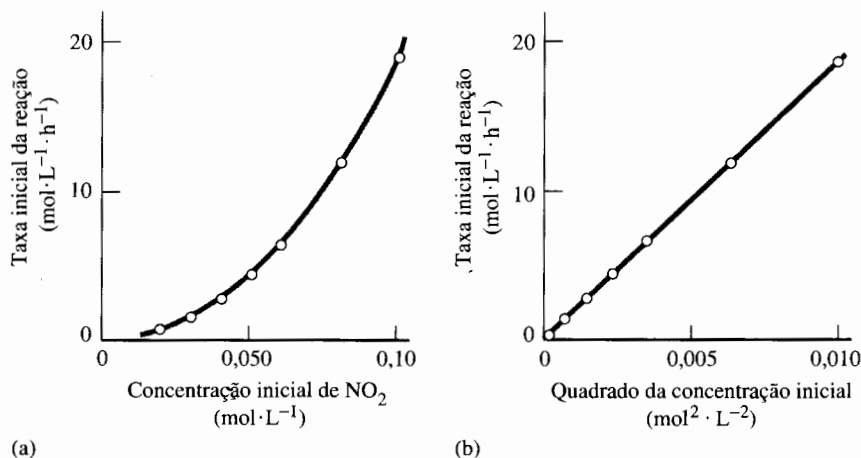
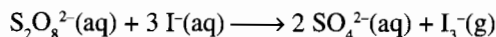



FIGURA 13.7 (a) Quando as velocidades de desaparecimento de NO_2 são colocadas em gráfico *versus* a sua concentração, não se obtém uma reta. (b) No entanto, uma reta é obtida quando as velocidades são colocadas em gráfico *versus* o quadrado da concentração.

Reações de ordem zero são assim chamadas porque velocidade = $k \times (\text{concentração})^0 = k$.

A ordem de uma reação não pode ser em geral predita a partir da equação química: uma lei de velocidade é uma *lei empírica*. Isto é, *uma lei de velocidade é uma característica da reação determinada experimentalmente e não pode em geral ser escrita a partir da estequiometria da equação química da reação*. Por exemplo, as decomposições de N_2O_5 e NO_2 têm um coeficiente estequiométrico de 2 para os reagentes, mas uma é de primeira ordem e a outra de segunda ordem. A decomposição da amônia também tem um coeficiente estequiométrico de 2 para o reagente, mas a lei de velocidade é de ordem zero.

Algumas reações têm leis de velocidade que dependem das concentrações de mais de um reagente. Um exemplo é a reação de redox entre os íons persulfato e iodeto:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3\ I^-(aq) \longrightarrow 2\ SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(g)$$

Determinou-se que a velocidade desta reação é proporcional a ambas as concentrações de I^- e $S_2O_8^{2-}$. Se escrevermos as concentrações molares destes íons como $[I^-]$ e $[S_2O_8^{2-}]$, a lei de velocidade é

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-] \qquad \textbf{(8)}$$

Dizemos que a reação é de primeira ordem com respeito a $S_2O_8^{2-}$ (ou "em" $S_2O_8^{2-}$) e de primeira ordem em I^-. Se dobrarmos a concentração do íon $S_2O_8^{2-}$ ou a concentração do íon I^-, dobramos a velocidade da reação. Se dobrarmos ambas, quadruplicaremos a velocidade da reação. Dizemos que a *ordem total* de reação é 2. Em geral, se

$$\text{Velocidade} = k[A]^a[B]^b \ldots \qquad \textbf{(9)}$$

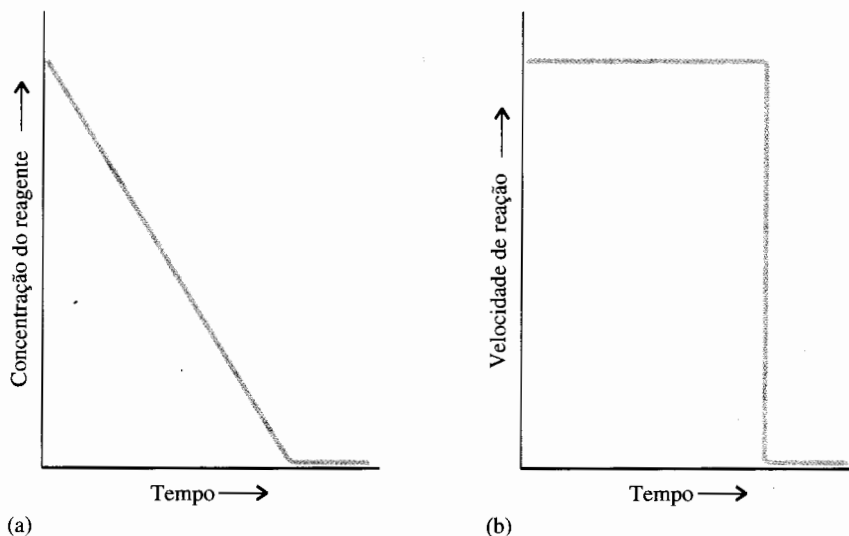
então a **ordem total** é a soma dos expoentes $a + b + \ldots$

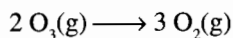
AUTOTESTE **13.2A** Quando a concentração de NO é dobrada, a velocidade da reação $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ aumenta por um fator de 4. Se as concentrações de NO e O_2 são dobradas, a velocidade aumenta por um fator de 8. Quais são as ordens dos reagentes e a ordem total da reação?

[***Resposta***: Segunda ordem em NO; primeira ordem em O_2; terceira ordem total.]

AUTOTESTE **13.2B** Quando a concentração de 2-bromo-2-metilpropano, C_4H_9Br, é dobrada, a velocidade da reação $C_4H_9Br\ (aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_4H_9OH(aq) + Br^-$ aumenta por um fator de 2. Se as concentrações de C_4H_9Br e OH^- são dobradas, o aumento da velocidade é o mesmo, um fator de 2. Quais são as ordens dos reagentes e a ordem total da reação?

Ordens podem ser números negativos (como em $(\text{concentração})^{-1}$). Uma ordem negativa implica em que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade. Ao se aumentar a

FIGURA 13.8 (a) A concentração do reagente em uma reação de ordem zero cai com velocidade constante até que ele se acabe. (b) A velocidade de uma reação de ordem zero é independente da concentração do reagente e permanece constante até que todo o reagente tenha sido consumido, quando ela cai abruptamente para 0.

concentração dessa espécie, normalmente um produto, desacelera-se a reação, porque essa espécie participa em uma reação inversa. Um exemplo é a decomposição de ozônio, O_3, na alta atmosfera:

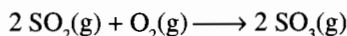
$$2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$$

A lei de velocidade experimental para esta reação é

Note que uma lei de velocidade pode depender das concentrações dos produtos, bem como das dos reagentes.

$$\text{Velocidade} = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]} = k[O_3]^2[O_2]^{-1} \qquad \textbf{(10)}$$

Na Seção 13.11, veremos como usar esta lei de velocidade para compreender como a reação se processa.

Algumas reações podem até mesmo ter ordens fracionárias (como em $(\text{concentração})^{1/2}$). Por exemplo, a oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na presença de platina, na reação

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$

mostrou ter a lei de velocidade

$$\text{Velocidade} = \frac{k[SO_2]}{[SO_3]^{1/2}} = k[SO_2][SO_3]^{-1/2} \qquad \textbf{(11)}$$

e uma ordem total de $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. A presença de SO_3 no denominador significa que a reação desacelera à medida que a concentração de produto aumenta.

EXEMPLO 13.1 Determinando as ordens de reação e as leis de velocidade a partir de dados experimentais

Quatro experimentos foram realizados para descobrir como a velocidade inicial de consumo de íons BrO_3^- na reação $BrO_3^-(aq) + 5\ Br^-(aq) + 6\ H^+(aq) \rightarrow 3\ Br_2(aq) + 3\ H_2O(l)$ varia à medida que as concentrações dos reagentes são mudadas. Use os dados experimentais da tabela seguinte para determinar a ordem da reação em relação a cada reagente e a ordem total. Escreva a lei de velocidade para a reação e determine o valor de k.

	Concentração inicial, mol·L⁻¹			**Velocidade inicial,**
Experimento	**BrO_3^-**	**Br^-**	**H^+**	**$(\text{mol } BrO_3^-) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$**
1	0,10	0,10	0,10	$1{,}2 \times 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2{,}4 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3{,}5 \times 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5{,}4 \times 10^{-3}$

ESTRATÉGIA Suponhamos que a concentração de uma substância A seja aumentada por um fator f e nenhuma outra concentração mude. Da lei de velocidade, velocidade = $k\,[A]^a [B]^b$..., sabemos que a velocidade aumenta por f^a, então a reação é de ordem a em A. Para isolar o efeito de cada substância, comparamos experimentos que diferem na concentração de apenas uma substância por vez.

SOLUÇÃO Comparando o experimento 1 com o experimento 2, vemos que, quando a concentração de BrO_3^- é dobrada, a velocidade também dobra. Comparando o experimento 1 com o experimento 3, vemos que, quando a concentração de Br^- é mudada por um fator de 3, a velocidade muda por um fator de 3,5/1,2 = 2,9. Levando em conta o erro experimental, podemos deduzir que a reação também é de primeira ordem em Br^-. Quando a concentração de íons hidrogênio é aumentada a partir do experimento 2 para o experimento 4, por um fator de 1,5, a velocidade aumenta por um fator de 5,4/2,4 = 2,3.

Precisamos resolver $1{,}5^a = 2{,}3$ para a. Para resolver esta relação, tiramos os logaritmos de ambos os lados e usamos $\log 1{,}5^a = a \log 1{,}5$:

$$a \log 1{,}5 = \log 2{,}3$$

Conseqüentemente,

$$a = \frac{\log 2{,}3}{\log 1{,}5} = 2{,}1$$

e a reação é de segunda ordem em H^+. A lei de velocidade é, portanto

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } BrO_3^- = k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$$

Encontramos k substituindo os valores de um dos experimentos na lei de velocidade e calculando k; por exemplo, para o experimento 4,

$$5{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1} = k \times (0{,}20\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}10\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}15\ \text{mol·L}^{-1})^2$$

de modo que

$$k = \frac{5{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}}{(0{,}20\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}10\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}15\ \text{mol·L}^{-1})^2}$$
$$= 12\ \text{L}^3\text{·mol}^{-3}\text{·s}^{-1}$$

Observe que as unidades de k dependem da ordem da reação.

AUTOTESTE 13.3A Escreva a lei de velocidade para o consumo de íons persulfato na reação $S_2O_8^{2-}(aq) + 3\ I^-(aq) \rightarrow 2\ SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$ com relação a cada reagente e determinar o valor de k, sendo fornecidos os seguintes dados:

Experimento	Concentração inicial, mol·L⁻¹		Velocidade inicial,
	$S_2O_8^{2-}$	I^-	$(\text{mol } S_2O_8^{2-})\ \text{·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$
1	0,15	0,21	1,14
2	0,22	0,21	1,70
3	0,22	0,12	0,98

[***Resposta***: velocidade = $k[S_2O_8^{2-}][I^-]$, $k = 36\ \text{L·mol}^{-1}\text{· s}^{-1}$]

AUTOTESTE 13.3B Escreva a lei de velocidade e determine o valor de k para a reação entre monóxido de carbono e cloro para produzir o altamente tóxico cloreto de carbonila, $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$, fornecidos os seguintes dados coletados a uma certa temperatura:

Experimento	Concentração inicial, mol·L⁻¹		Velocidade inicial,
	CO	Cl_2	$(\text{mol CO})\ \text{·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$
1	0,12	0,20	0,121
2	0,24	0,20	0,241
3	0,24	0,40	0,682

Os químicos encontraram um modo de simplificar o problema de determinar e analisar leis de velocidade que dependam de mais de uma substância. Para ver o que está envolvido, vamos considerar a lei de velocidade para a oxidação de segunda ordem de íons iodeto, Eq. 8. Suponhamos que começamos com íons persulfato em uma concentração tão alta, que sua concentração mal muda no decorrer da reação. Por exemplo, a concentração de íons persulfato poderia ser 100 vezes maior que a concentração de íons iodeto; assim, mesmo quando todos os íons iodeto tiverem sido oxidados, a concentração de persulfato é quase a mesma que era no começo da reação. Então, como $[S_2O_8^{2-}]$ é praticamente constante, podemos escrever a Eq. 8 como

$$\text{Velocidade} = k[S_2O_8^{2-}][I^-] = k'[I^-] \quad (12)$$

onde $k' = k[S_2O_8^{2-}]$, é uma outra constante. A lei de velocidade é agora *efetivamente* de primeira ordem. Transformamos a reação real de segunda ordem em uma **reação de pseudo-primeira ordem**, uma reação que é efetivamente de primeira ordem. Uma reação de pseudo-primeira ordem é muito mais fácil de analisar que a lei de velocidade verdadeira, porque sua velocidade depende de apenas uma substância.

Muitas reações podem ser classificadas de acordo com sua ordem em uma espécie particular, a potência na qual a concentração de uma espécie aparece na lei de velocidade, e por sua ordem total, a soma das ordens individuais.

Concentração e tempo

Freqüentemente precisamos saber como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Por exemplo, quanto tempo leva para um poluente se decompor? Quanto trióxido de enxofre pode ser produzido em uma hora? Quanta penicilina sobrará após seis meses? Essas questões podem ser respondidas usando fórmulas derivadas de leis de velocidade das reações. Uma **lei de velocidade integrada** dá a concentração de reagentes ou de produtos a qualquer tempo após o início da reação. Encontrar a lei de velocidade integrada a partir de uma lei de velocidade é muito semelhante a se calcular a distância que um carro viajou a partir do conhecimento da sua velocidade em cada momento do percurso.

13.4 Leis de velocidade integradas de primeira ordem

Uma das leis de velocidade integradas mais simples é para reações de primeira ordem. Queremos usar a lei de velocidade para achar a concentração de um reagente A no tempo t, sabendo que a concentração molar inicial de A é $[A]_0$.

Como fazemos isto?

A lei de velocidade para o consumo de primeira ordem de A (um reagente) é

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

Essa expressão é uma equação diferencial e é resolvida por integração. Primeiro, dividimos ambos os lados por [A] e multiplicamos por dt:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Agora, integramos ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o tempo de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt$$

Para calcular a integral à esquerda, usamos

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

e obtemos

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = (\ln[A]_t + \text{constante}) - (\ln[A]_0 + \text{constante})$$

$$= \ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right)$$

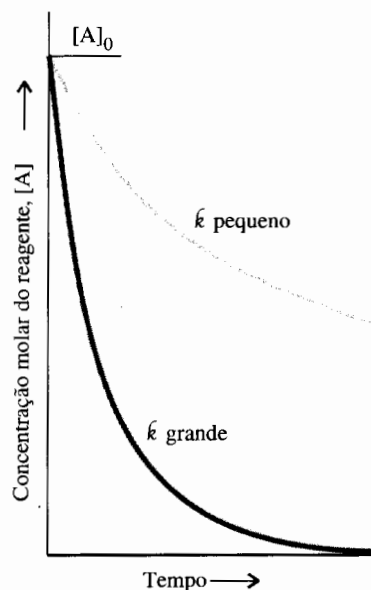
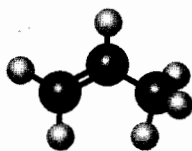



FIGURA 13.9 O formato característico do gráfico mostrando a dependência com o tempo da concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem é um decaimento exponencial, como mostrado aqui. Quanto maior for a constante de velocidade, mais rápido é o decaimento a partir da mesma concentração inicial.

A integral sobre o tempo é simplesmente igual a t, assim concluímos que

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt \qquad \textbf{(13a)}$$

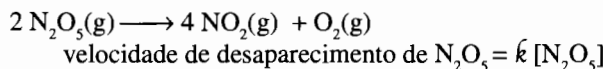
Quando tiramos antilogaritmos de ambos os lados, obtemos

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \qquad \textbf{(13b)}$$

As equações 13a e 13b são duas formas da lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem. A variação de concentração com o tempo prevista pela Eq. 13b é mostrada na Fig. 13.9. Esse comportamento é chamado um **decaimento exponencial**. A variação na concentração é inicialmente rápida, mas varia mais lentamente à medida que o reagente vai sendo consumido.

EXEMPLO 13.2 Calculando uma concentração a partir da lei de velocidade integrada de primeira ordem

Calcule a concentração de N_2O_5 remanescente 600 s (10 min) após o início de sua decomposição a 65°C quando sua concentração era 0,040 mol·L^{-1}. A reação e sua lei de velocidade são

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$
$$\text{velocidade de desaparecimento de } N_2O_5 = k\,[N_2O_5]$$

com $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

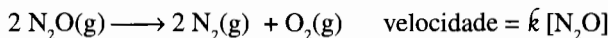
ESTRATÉGIA A concentração será menor que 0,040 mol·L^{-1} porque uma parte do reagente se decompõe à medida que a reação ocorre. Como a reação é de primeira ordem, use a Eq. 13b para predizer a concentração a qualquer tempo após a reação começar.

SOLUÇÃO Substituindo os dados na Eq. 13b temos

$$[N_2O_5]_t = [N_2O_5]_0 e^{-kt}$$
$$= (0{,}040\ \text{mol·L}^{-1}) \times e^{-(5{,}2\times10^{-3}\,s^{-1})\times(600\,s)}$$
$$= (0{,}0018\ \text{mol·L}^{-1})$$

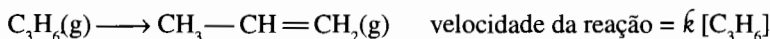
Isto é, após 600 s, a concentração de N_2O_5 terá caído do seu valor inicial de 0,040 mol·L^{-1} para 0,0018 mol·L^{-1}.

AUTOTESTE **13.4A** Calcule a concentração de N_2O remanescente após a decomposição de primeira ordem

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \qquad \text{velocidade} = k\,[N_2O]$$

ter ocorrido a 780°C por 100 ms, se a concentração inicial de N_2O era 0,20 mol·L^{-1} e $k = 3{,}4\ s^{-1}$.

[***Resposta***: 0,14 mol·L^{-1}]

AUTOTESTE **13.4B** Calcule a concentração de ciclopropano, C_3H_6 (**1**), remanescente após a isomerização de primeira ordem ao seu isômero propeno (**2**)

$$C_3H_6(g) \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2(g) \qquad \text{velocidade da reação} = k\,[C_3H_6]$$

ter ocorrido a 773 K por 200 s, se a concentração inicial de C_3H_6 era 0,100 mol·L^{-1} e $k = 6{,}7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

1 Ciclopropano, C_3H_6

2 Propeno, C_3H_6

Podemos usar uma lei de velocidade integrada de primeira ordem para confirmar se uma reação é de primeira ordem e para medir sua constante de velocidade. Da Eq. 13a, podemos escrever

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (14)$$

Essa equação tem a forma de uma equação de uma reta (ver Apêndice 1F):

y = interseção + (inclinação × x)

Assim, se colocarmos em gráfico $\ln[A]_t$ em função de t, deveríamos obter uma reta com inclinação $-k$.

Em uma reação de primeira ordem, a concentração de um reagente decai exponencialmente com o tempo. Para verificar se uma reação é de primeira ordem, coloque em gráfico o logaritmo natural da concentração em função do tempo e espere uma reta; a inclinação da reta é $-k$.

Na Seção 13.2, mencionamos que há um modo melhor de determinar constantes de velocidade em lugar de tentar traçar tangentes a curvas: é este aqui.

EXEMPLO 13.3 Medindo uma constante de velocidade

Quando o ciclopropano (C_3H_6, **1**) é aquecido a 500°C (773 K), ele se transforma em um isômero, propeno (**2**). A reação foi acompanhada determinando-se a concentração de ciclopropano em uma série de tempos após o início da reação. Os dados seguintes foram observados:

t, min	Concentração de C_3H_6, $mol \cdot L^{-1}$
0	$1,5 \times 10^{-3}$
5	$1,24 \times 10^{-3}$
10	$1,00 \times 10^{-3}$
15	$0,83 \times 10^{-3}$

Confirme se a reação é de primeira ordem em C_3H_6 e calcule a constante de velocidade.

ESTRATÉGIA Precisamos colocar em gráfico $\ln[\text{ciclopropano}]_t$ em função de t e ver se obtemos uma reta. Se conseguirmos uma reta, a reação é de primeira ordem e a inclinação do gráfico é o valor de $-k$.

SOLUÇÃO Para fazer o gráfico, comece montando a seguinte tabela:

t, min	$\ln [C_3H_6]_t$
0	−6,50
5	−6,69
10	−6,91
15	−7,09

Os pontos estão colocados no gráfico da Figura 13.10. O gráfico é uma reta, confirmando que a reação é de primeira ordem em ciclopropano. A inclinação da reta é

$$\text{Inclinação} = \frac{(-7,02)-(-6,56)}{13,3\,\text{min}-1,7\,\text{min}} = -0,040\,\text{min}^{-1}$$

Assim, como k = − inclinação, $k = 0,040\ \text{min}^{-1}$. O valor é equivalente a $k = 6,7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, da Tabela 13.1.

FIGURA 13.10 Podemos testar se uma reação é de primeira ordem colocando em gráfico o logaritmo natural da concentração do reagente *versus* o tempo. O gráfico é linear se a reação for de primeira ordem. A inclinação da reta, que é calculada usando os pontos A e B, é igual ao negativo da constante de velocidade.

AUTOTESTE **13.5A** Alguns dados da decomposição de N_2O_5 a 25°C são

t, min	Concentração de N_2O_5, $mol \cdot L^{-1}$
0	$1,50 \times 10^{-2}$
200	$9,6 \times 10^{-3}$
400	$6,2 \times 10^{-3}$
600	$4,0 \times 10^{-3}$
800	$2,5 \times 10^{-3}$
1.000	$1,6 \times 10^{-3}$

Confirme se a reação é de primeira ordem e ache o valor de k.

[***Resposta***: $2{,}2 \times 10^{-3}$ min^{-1}]

AUTOTESTE **13.5B** O azometano, $CH_3N_2CH_3$, se decompõe em etano e nitrogênio pela reação $CH_3N_2CH_3(g) \rightarrow CH_3CH_3(g) + N_2(g)$. A reação foi acompanhada a 460 K pela medida da pressão parcial de azometano no tempo:

***t*, s**	**Pressão parcial de $CH_3N_2CH_3$, Torr**
0	$8{,}20 \times 10^{-2}$
1.000	$5{,}72 \times 10^{-2}$
2.000	$3{,}99 \times 10^{-2}$
3.000	$2{,}78 \times 10^{-2}$
4.000	$1{,}94 \times 10^{-2}$

Confirme se a reação é de primeira ordem e ache o valor de k.

EXEMPLO 13.4 Prevendo quanto tempo levará para uma concentração mudar

Uma amostra de N_2O_5 é deixada para se decompor. Quanto tempo levará para que a concentração de N_2O_5 decresça de 20 mol·L^{-1} para 2,0 mol·L^{-1} a 65°C? Use os dados da Tabela 13.1.

ESTRATÉGIA Decida, baseando-se na Tabela 13.1, se a decomposição é de primeira ordem. Se for, rearranje a Eq. 13a para uma equação para t em termos das concentrações dadas:

$$t = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right)$$

Então substitua o valor numérico da constante de velocidade e os dados das concentrações.

SOLUÇÃO A reação é de primeira ordem. Como $k = 5{,}2 \times 10^{-3}$ s^{-1} a 65°C (338 K), podemos escrever

$$t = \frac{1}{5{,}2 \times 10^{-3}\,\text{s}^{-1}} \times \ln\left(\frac{20\ \text{mol·L}^{-1}}{2{,}0\ \text{mol·L}^{-1}}\right) = 4{,}4 \times 10^2\,\text{s}$$

O tempo necessário é de aproximadamente 7,3 min.

AUTOTESTE **13.6A** Quanto leva para a concentração decrescer para 1,0% do seu valor inicial em uma reação de primeira ordem com $k = 1{,}0$ s^{-1}?

[***Resposta***: 4,6 s]

AUTOTESTE **13.6B** Ciclopropano gasoso se isomeriza a propeno gasoso em um processo de primeira ordem. Quanto tempo é preciso para a concentração de ciclopropano decrescer de 1,0 mol·L^{-1} para 0,0050 mol·L^{-1} a 500°C? Use os dados da Tabela 13.1.

13.5 Meia-vida de reações de primeira ordem

A **meia-vida**, $t_{1/2}$, de uma substância é o tempo necessário para sua concentração cair à metade do valor inicial. As meias-vidas de poluentes como clorofluorocarbonetos são importantes para avaliar seu impacto ambiental. Se suas meias-vidas são curtas, eles podem não sobreviver o suficiente para atingir a estratosfera, onde eles podem destruir o ozônio.

Já sabemos que, quanto maior o valor de k, mais rápido é o desaparecimento de um reagente. Assim, deveríamos ser capazes de deduzir uma relação que mostre que, quanto maior for a constante de velocidade, menor será a meia-vida.

Como fazemos isto?

Começamos rearranjando a Eq. 13a em uma expressão para o tempo necessário para atingir uma certa concentração:

$$t = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right)$$

Agora fazemos t igual a $t_{1/2}$ e $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$, e obtemos

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0}\right) = \frac{1}{k}\ln 2$$

Observe que a concentração inicial foi cancelada.

FIGURA 13.11 A meia-vida de um reagente é curta se a constante de velocidade de primeira ordem é grande, porque o decaimento exponencial da concentração de reagente é então mais rápido.

Mostramos que

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad \textbf{(15)}$$

com ln 2 = 0,693.... Como antecipamos, quanto maior for o valor da constante de velocidade k, menor será a meia-vida da reação (Fig. 13.11). Note que a concentração não aparece: para uma reação de primeira ordem, a meia-vida depende apenas da constante de velocidade e em uma temperatura determinada é ela própria constante.

AUTOTESTE **13.7A** Calcule o tempo necessário para a concentração de N_2O cair a (a) a metade; (b) um oitavo do seu valor inicial, quando ele se decompõe a 1.000 K. Consulte a Tabela 13.1 para a constante de velocidade.

[***Resposta***: (a) 0,91 s; (b) 2,7 s]

AUTOTESTE **13.7B** Calcule o tempo necessário para a concentração de C_2H_6 cair a (a) a metade; (b) um dezesseis avos do seu valor inicial, quando ele se dissocia em radicais CH_3 a 973 K. Consulte a Tabela 13.1 para a constante de velocidade.

A importância da meia-vida de uma reação fica clara se olharmos a Figura 13.12. Vemos que a concentração cai à metade do seu valor inicial no tempo $t_{1/2}$. A concentração cai à metade do seu novo valor no mesmo tempo, e então à metade do novo valor em outra meia-vida. Para cada intervalo de tempo igual à meia-vida, a concentração cai à metade do seu valor no início do intervalo.

▶▶ Substâncias radioativas decaem por processos de primeira ordem e suas velocidades de decaimento são normalmente apresentadas por suas meias-vidas (Seção 17.7).

A meia-vida de uma reação de primeira ordem é característica da reação e independente da concentração inicial. Uma reação com constante de velocidade grande tem uma meia-vida curta.

EXEMPLO 13.5 Usando uma meia-vida para calcular a quantidade de reagente remanescente

O mercúrio(II) é eliminado do nosso corpo por um processo de primeira ordem que tem uma meia-vida de 6 dias. Uma família de fazendeiros acidentalmente ingeriu mercúrio(II) por comer grão contaminado. Que porcentagem do mercúrio(II) iria restar nos seus corpos após 30 dias se medidas terapêuticas não foram tomadas?

ESTRATÉGIA A fração remanescente após um tempo dado pode ser calculada a partir da lei de velocidade integrada de primeira ordem, Eq. 13b. Para usar esta equação, necessitamos a constante de velocidade, que pode ser calculada a partir da meia-vida usando a Eq. 15. Então, comece calculando a constante de velocidade e substitua o resultado na Eq. 13b. Expresse a resposta em porcentagem, multiplicando a fração por 100%.

SOLUÇÃO Da Eq. 15 e dos dados, podemos escrever

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{6\,\text{d}} = \frac{\ln 2}{6}\text{d}^{-1}$$

Então, da Eq. 13b a fração remanescente é

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} = e^{-(\ln 2)/6\text{d}^{-1}\times(30\text{d})} = e^{-((\ln 2)\times 30/6)} = 0{,}03$$

A porcentagem remanescente é, portanto, 0,03 × 100% = 3%.

AUTOTESTE **13.8A** A meia vida do metilmercúrio no nosso corpo é 70 dias. Quantos dias são necessários para a quantidade de metilmercúrio cair a 10% do valor inicial após a ingestão acidental?

[***Resposta***: 230 dias]

AUTOTESTE **13.8B** Descobriu-se que o solo, nas proximidades da instalação de processamento nuclear em Rocky Flats, no Colorado, foi contaminado com plutônio-239 radioativo, que tem uma meia-vida de $2{,}4 \times 10^4$ anos. O solo foi colocado em tambores para armazenamento. Quantos anos precisam decorrer para que a radioatividade caia a 20% do seu valor inicial?

13.6 Leis de velocidade integradas de segunda ordem

Agora vamos derivar a lei de velocidade integrada para reações de segunda ordem com a lei de velocidade

$$\text{Velocidade} = k[A]^2 \qquad \textbf{(16)}$$

Como fazemos isto?

Como anteriormente, reconhecemos que a lei de velocidade é uma equação diferencial e escrevemos a Eq. 16 como

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

Após a divisão por $[A]^2$ e multiplicação por dt, esta equação fica

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k\,dt$$

Para resolver essa equação, integramos entre os mesmos limites usados no caso da primeira ordem, mas neste caso precisamos da integral

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{constante}$$

Com esta integral em mente, escrevemos

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k\int_0^t dt$$

e obtemos

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \qquad \textbf{(17a)}$$

Essa expressão pode ser rearranjada em

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt} \qquad \textbf{(17b)}$$

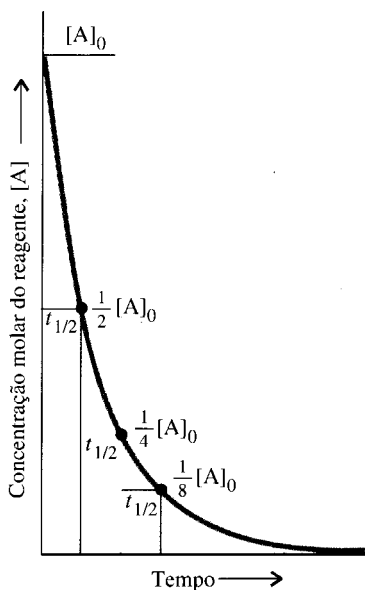
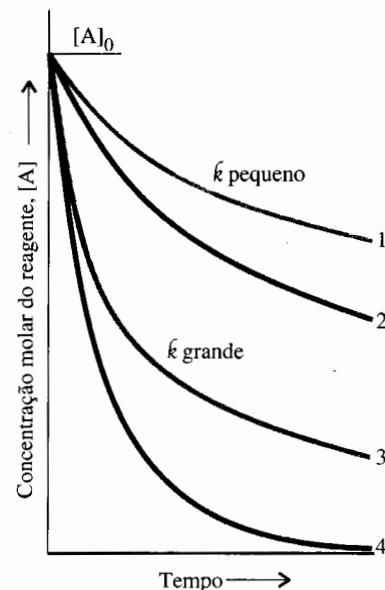



FIGURA 13.12 Para reações de primeira ordem, a meia-vida é a mesma seja qual for a concentração no início do período considerado. Assim, leva uma meia-vida para ela cair à metade da sua concentração inicial, duas meias-vidas para cair a um quarto da concentração inicial, três meias-vidas para cair a um oitavo, e assim por diante.

FIGURA 13.13 Formatos característicos (linhas 1 e 3) da dependência no tempo da concentração de um reagente durante uma reação de segunda ordem. As linhas cinzentas inferiores (2 e 4) são as curvas para reações de primeira ordem com mesmas velocidades iniciais. Note como as concentrações em reações de segunda ordem caem muito mais lentamente que aquelas para reações de primeira ordem.

A Equação 17b está colocada em gráfico na Figura 13.13. Vemos que a concentração do reagente decresce rapidamente a princípio, mas então muda mais lentamente que uma reação de primeira ordem com a mesma velocidade inicial. Essa desaceleração de reações de segunda ordem tem conseqüências ambientais importantes: como muitos poluentes desaparecem por reações de segunda ordem, eles permanecem em concentrações baixas no ambiente por longos períodos.

Uma reação de segunda ordem tem um longo final de concentração baixa em tempos de reação longos. A meia-vida de uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente.

Modelos de reações

Uma das principais razões para se estudar velocidades de reações — além das vantagens práticas óbvias de sermos capazes de predizer a composição de uma mistura de reação à medida que ela se desloca para o equilíbrio — é ter uma visão dos processos moleculares que acompanham as reações. Leis e constantes de velocidade são janelas da mudança química. Exploraremos as informações que a cinética química fornece em duas etapas. Nessa parte do capítulo, olharemos as próprias constantes de velocidade e construiremos modelos moleculares para explicar os seus valores. Nas seções restantes do capítulo, veremos como explicar as diferentes formas das leis de velocidade.

13.7 O efeito da temperatura

A dependência com a temperatura das velocidades de reações nos dá uma informação valiosa sobre a origem das constantes de velocidade. A observação *qualitativa* é que muitas reações acontecem mais rapidamente quando a temperatura é aumentada (Fig. 13.14). Um acréscimo de 10ºC acima da temperatura ambiente tipicamente dobra a velocidade de reação de espécies orgânicas em solução. É por isso que cozinhamos os alimentos: o aquecimento acelera os processos que levam à quebra de membranas celulares e à decomposição de proteínas. Refrigeramos alimentos para desacelerar as reações químicas naturais que levam às suas decomposições.

O efeito *quantitativo* da temperatura em uma velocidade de reação foi identificado por Svante Arrhenius no fim do século XIX. Ele descobriu que obtinha uma linha reta se ele colocasse em gráfico o logaritmo da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura absoluta. Em outras palavras,

$$\ln k = \text{intercepto} + \text{inclinação} \times \frac{1}{T}$$

Nesse contexto, a interseção é designada ln A e, por razões que ficarão claras na Seção 13.8, a inclinação é designada $-E_a/R$, onde R é a constante dos gases. Então, a **equação** empírica **de Arrhenius** é

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (18)$$

O uso da constante dos gases não significa que a equação de Arrhenius se aplica apenas a gases: ela se aplica a uma grande variedade de reações em solução também.

As duas constantes, A e E_a, são conhecidas como os **parâmetros de Arrhenius** da reação e são encontradas experimentalmente; A é chamado de **fator pré-exponencial** e E_a é a **energia de ativação**. A e E_a são praticamente independentes da temperatura, mas dependem da reação que está sendo estudada.

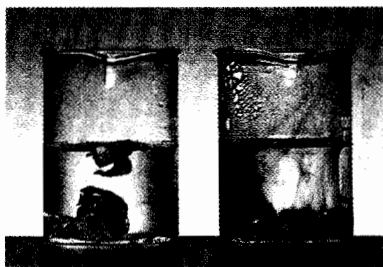



FIGURA 13.14 As velocidades de reações quase sempre aumentam com a temperatura. O béquer à esquerda contém magnésio em água fria e o da direita contém magnésio em água quente. Um indicador foi adicionado para mostrar a formação de uma solução alcalina quando o magnésio reage.

EXEMPLO 13.6 Medindo uma energia de ativação

A constante de velocidade para a reação de segunda ordem entre bromoetano e íons hidróxido em água, $C_2H_5Br(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_2H_5OH(aq) + Br^-(aq)$, foi medida a várias temperaturas, com os resultados seguintes:

Temperatura, °C	k, L·mol·s^{-1}
25	$8,8 \times 10^{-5}$
30	$1,6 \times 10^{-4}$
35	$2,8 \times 10^{-4}$
40	$5,0 \times 10^{-4}$
45	$8,5 \times 10^{-4}$
50	$1,40 \times 10^{-3}$

Ache a energia de ativação da reação.

ESTRATÉGIA As energias de ativação são determinadas colocando em gráfico ln k *versus* $1/T$, com T em kelvins, e medindo a inclinação da reta. Multiplique a inclinação por $-R$ para encontrar a energia de ativação. Use $R = 8{,}3145$ J·K^{-1}· mol^{-1}. Um papel milimetrado ou um programa de ajuste de curvas são muito úteis para este tipo de cálculo, mas aqui fazemos isso à mão.

SOLUÇÃO A tabela que usamos para desenhar o gráfico é

Temperatura, °C	T, K	$1/T$, K^{-1}	ln k
25	298	$3,35 \times 10^{-3}$	−9,34
30	303	$3,30 \times 10^{-3}$	−8,74
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	−8,18
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	−7,60
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	−7,07
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	−6,57

FIGURA 13.15 Um gráfico de Arrhenius é um gráfico de ln k *versus* $1/T$. Se, como aqui, a linha é reta, então se diz que a reação apresenta comportamento de Arrhenius no intervalo de temperatura estudado. Esse gráfico foi construído com os dados do Exemplo 13.6. A inclinação da reta foi determinada usando-se os pontos A e B.

Os pontos estão colocados em gráfico na Figura 13.15. A inclinação pode ser calculada a partir de dois pontos, como os marcados A e B:

$$\text{Inclinação} = \frac{(-9{,}60)-(-6{,}38)}{(3{,}39\times10^{-3})-(3{,}07\times10^{-3})}$$

$$= -\frac{3{,}22}{0{,}32\times10^{-3}\,\text{K}^{-1}} = -1{,}01\times10^{4}\,\text{K}$$

Como a inclinação é igual a $-E_a/R$, temos

$$E_a = -(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (-1{,}01 \times 10^4\ \text{K}) = 84\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

AUTOTESTE **13.9A** A constante de velocidade para a reação de segunda ordem em fase gasosa $HO(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + H(g)$ varia com a temperatura como segue:

Temperatura, °C	k, L·mol^{-1}·s^{-1}
100	$1,1 \times 10^{-9}$
200	$1,8 \times 10^{-8}$
300	$1,2 \times 10^{-7}$
400	$4,4 \times 10^{-7}$

Determine a energia de ativação.

[***Resposta***: 41 kJ·mol^{-1}]

AUTOTESTE **13.9B** A velocidade de uma reação aumentou de 3,00 mol·L^{-1}·s^{-1} para 4,35 mol·L^{-1}·s^{-1} quando a temperatura foi elevada de 18°C para 30°C. Qual é a energia de ativação da reação?

Para reações que dão uma linha reta quando ln k é colocado em gráfico *versus* $1/T$ dizemos que apresentam **comportamento de Arrhenius**. Uma grande variedade de reações — não apenas aquelas em fase gasosa — apresentam comportamento de Arrhenius. Mesmo vaga-lumes tropicais piscam mais rapidamente em noites mais quentes em relação às mais frias, e a velocidade de pulsos é do tipo Arrhenius em uma faixa estreita de temperaturas. Podemos concluir que as reações bioquímicas responsáveis pelos pulsos de luz têm constantes de velocidade que aumentam com a temperatura de acordo com a Eq. 18. Alguns parâmetros de Arrhenius estão listados na Tabela 13.2. Uma vez que os parâmetros de Arrhenius tenham sido medidos para uma reação, é fácil predizer a constante de velocidade em qualquer temperatura que esteja dentro do intervalo das medidas originais.

Não podemos estar certos de que a reação é tipo Arrhenius fora do intervalo estudado.

Um ponto importante a lembrar é que quanto *maior a energia de ativação,* E_a, *maior será a dependência com a temperatura da constante de velocidade.*

Reações com energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ·mol^{-1}, com gráficos de Arrhenius não muito inclinados) têm velocidades que crescem apenas ligeiramente com a temperatura. Reações com energias de ativação altas (acima de aproximadamente 60 kJ·mol^{-1}, com gráficos de Arrhenius muito inclinados) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura.

Um gráfico de Arrhenius de ln k versus 1/T é usado para determinar os parâmetros de Arrhenius de uma reação; uma energia de ativação grande significa uma grande sensibilidade da constante de velocidade a mudanças na temperatura.

EXEMPLO 13.7 Usando a energia de ativação para predizer uma constante de velocidade

A hidrólise da sacarose, na qual uma molécula de sacarose é quebrada em uma molécula de glicose e uma molécula de frutose, é parte do processo digestivo. Quão fortemente a velocidade depende da temperatura do nosso corpo? Calcule a constante de velocidade para a hidrólise da sacarose a 35,0°C, sabendo que $k = 1{,}0 \times 10^{-3}$ L·mol^{-1}·s^{-1} a 37°C (temperatura normal do corpo) e que a energia de ativação é 108 kJ·mol^{-1}.

ESTRATÉGIA Esperamos uma constante de velocidade menor na temperatura mais baixa. Escreva a equação de Arrhenius, Eq. 18, para as duas temperaturas, que chamaremos T e T':

À temperatura T': $\ln k' = \ln A - \dfrac{E_a}{RT'}$

À temperatura T: $\ln k = \ln A - \dfrac{E_a}{RT}$

TABELA 13.2 Parâmetros de Arrhenius

Reação	A	E_a, kJ·mol^{-1}
Primeira ordem, fase gasosa		
ciclopropano ⟶ propeno	$1{,}6 \times 10^{15}$ s^{-1}	272
$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$	$4{,}0 \times 10^{13}$ s^{-1}	160
$C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3$	$2{,}5 \times 10^{17}$ s^{-1}	384
$N_2O \longrightarrow N_2 + O$	$8{,}0 \times 10^{11}$ s^{-1}	250
$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$	$4{,}0 \times 10^{13}$ s^{-1}	103
Segunda ordem, fase gasosa		
$O + N_2 \longrightarrow NO + N$	1×10^{11} L·mol^{-1}·s^{-1}	315
$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	8×10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1}	42
$2\,CH_3 \longrightarrow C_2H_6$	2×10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1}	0
Segunda ordem, em solução aquosa		
$C_2H_5Br + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Br^-$	$4{,}3 \times 10^{11}$ L·mol^{-1}·s^{-1}	90
$CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^-$	$1{,}5 \times 10^{10}$ L·mol^{-1}·s^{-1}	38
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6$	$1{,}5 \times 10^{15}$ L·mol^{-1}·s^{-1}	108

Eliminando ln A subtraindo a segunda equação da primeira:

$$\ln k' - \ln k = -\frac{E_a}{RT'} + \frac{E_a}{RT}$$

Isto é,

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

Nesse ponto, substitua os dados, lembrando de expressar a temperatura em kelvins. Use $R = 8{,}3145 \times 10^{-3}\ \text{kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

SOLUÇÃO Tomamos $T = 310$ K e $T' = 308$ K. Então

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{108\,\text{kJ·mol}^{-1}}{8{,}3145\times10^{-3}\text{kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}\left(\frac{1}{310{,}0\,\text{K}} - \frac{1}{308{,}0\,\text{K}}\right) = -0{,}27$$

Tomando o antilogaritmo natural desta expressão, obtemos

$$\frac{k'}{k} = e^{-0{,}27}$$

Finalmente, como $k = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$,

$$k' = (1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}) \times e^{-0{,}27} = 7{,}6 \times 10^{-4}\text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$$

a 35°C. A alta energia de ativação significa que sua velocidade é muito sensível à temperatura.

AUTOTESTE **13.10A** A constante de velocidade para a reação de segunda ordem entre CH_3CH_2Br e OH^- em água é $2{,}8 \times 10^{-4}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$ a 35,0°C. Qual será o valor da constante a 50,0°C? Veja a Tabela 13.2 para os dados.

[***Resposta***: $1{,}4 \times 10^{-3}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$]

AUTOTESTE **13.10B** A constante de velocidade para a isomerização de primeira ordem de ciclopropano, C_3H_6, a propeno, $CH_3CH{=}CH_2$, é $6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ a 500°C. Qual será seu valor a 300°C? Veja a Tabela 13.2 para os dados.

13.8 A teoria de colisões

Agora, estamos prontos para construir um modelo de como as reações químicas ocorrem a nível molecular. Nosso modelo precisa levar em consideração a equação de Arrhenius e revelar o significado dos parâmetros de Arrhenius A e E_a. As reações em fase gasosa são conceitualmente mais simples que aquelas em solução, assim vamos começar com elas.

Em primeiro lugar, reconhecemos que uma reação tem a probabilidade de ocorrer apenas quando os reagentes se encontram. Um encontro entre duas moléculas em um gás é uma colisão, assim o modelo que estamos prestes a construir é chamado de **teoria de colisões** de reações. Nesse modelo, supomos que as moléculas se comportam como bolas de bilhar defeituosas: se colidem a velocidade baixa, elas se separam, mas podem se despedaçar quando o impacto tem realmente energia. Se duas moléculas colidem com menos que uma certa energia cinética, elas simplesmente se separam. Se elas se encontram com mais do que essa energia, ligações podem quebrar-se e novas ligações podem se formar (Fig. 13.16). Vamos designar a energia cinética mínima necessária para a reação por E_{min}.

Para estabelecer uma teoria quantitativa baseada nessa representação qualitativa, precisamos saber a freqüência com que as moléculas colidem e a fração dessas colisões que têm ao menos a energia E_{min}. A freqüência das colisões (número de colisões por segundo) entre as moléculas A e B em um gás à temperatura T pode ser calculada do modelo cinético de um gás:

$$\text{Freqüência de colisão} = \sigma c N_A^{\,2}[\text{A}][\text{B}] \quad \textbf{(19)}$$

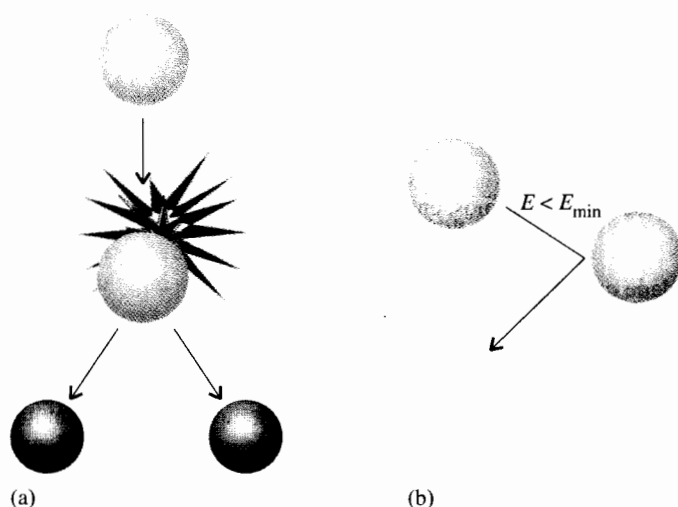



FIGURA 13.16 (a) Na teoria das colisões de reações químicas, uma reação pode ocorrer apenas quando duas moléculas colidem com uma energia cinética no mínimo igual a um valor mínimo (que mais tarde identificaremos com a energia de ativação). (b) Senão, elas simplesmente se separam.

N_A é a constante de Avogadro e c é a velocidade média com que as moléculas se aproximam em um gás. Quando a temperatura é T e as massas moleculares são M_A e M_B, esta velocidade média é

$$c = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \tag{20}$$

A velocidade média é calculada multiplicando-se cada velocidade possível pela fração de moléculas que têm aquela velocidade e somando todos os produtos.

A freqüência de colisão é tanto maior quanto maior for a velocidade relativa das moléculas, portanto quanto maior for a temperatura. A quantidade σ (sigma) é a **seção de choque de colisão**, a área que uma molécula apresenta como alvo em uma colisão. Quanto maior for a seção de choque de colisão, maior será a freqüência de colisão, porque moléculas grandes têm maior probabilidade de se atingirem umas às outras ao correrem pelo espaço.

A velocidade média das moléculas cresce com a temperatura, de modo que a freqüência de colisão também cresce. No entanto, a Eq. 20 mostra que a velocidade média cresce apenas com a raiz quadrada da temperatura, que é uma dependência muito pequena para explicar as observações. Um aumento na temperatura de 10°C ao redor da temperatura ambiente (de 273 K para 283 K) aumenta a freqüência de colisão por um fator de apenas 1,02, enquanto que muitas velocidades de reação dobram nesse intervalo. Um outro fator deve estar afetando a velocidade.

Vamos considerar a fração de moléculas que colidem com energia cinética igual ou maior que E_{min}. Como a energia cinética é proporcional ao quadrado da velocidade, essa fração pode ser obtida da distribuição de velocidades de Maxwell (Seção 4.13). Como está indicado para uma reação específica pela área sombreada sob a curva azul na Figura 13.17, à temperatura ambiente muito poucas moléculas têm energia suficiente para reagir. A temperaturas mais altas, uma fração muito maior de moléculas podem reagir, como representado pela área sombreada sob a curva vermelha. Precisamos trazer essa fração para as nossas equações.

Como fazemos isto?

A uma temperatura T, a fração de colisões com no mínimo a energia E_{min} é proporcional a $e^{-E_{min}/RT}$, onde R é a constante dos gases. Esse resultado vem de uma expressão conhecida como

FIGURA 13.17 A fração de moléculas que colide com uma energia cinética que é, no mínimo, igual a um certo valor mínimo, E_{min} (que mais tarde mostraremos que é a energia de ativação, E_a), é dada pelas áreas sombreadas sob cada curva. A fração aumenta rapidamente à medida que a temperatura é aumentada.

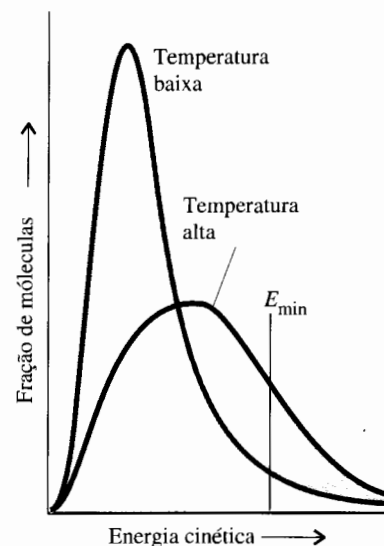
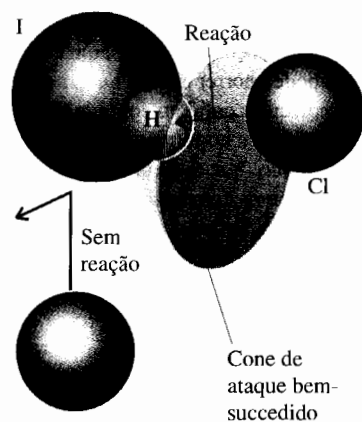



FIGURA 13.18 Se uma reação ocorre ou não quando duas espécies colidem na fase gasosa também depende de suas orientações relativas. Na reação entre um átomo Cl e uma molécula HI, por exemplo, apenas as colisões nas quais o átomo Cl se aproxima da molécula HI ao longo de uma direção de aproximação que está dentro do cone aqui indicado levam à reação, mesmo que a energia das colisões em outras direções possa exceder a energia de ativação.

Um exemplo de tal revolução são os experimentos que resultaram na teoria quântica.

a *distribuição de Boltzmann*, que não derivaremos aqui. A velocidade da reação é o produto desse fator e a freqüência de colisão:

$$\text{Velocidade da reação} = (\text{freqüência de colisão}) \times (\text{fração com energia suficiente}) = \sigma c N_a^2[\text{A}][\text{B}] \times e^{-E_{min}/RT}$$

A lei de velocidade de uma reação que depende de colisões de A com B é k [A][B], onde k é a constante de velocidade. Podemos, então, identificar a expressão para a constante de velocidade como

$$k = \frac{\text{velocidade de reação}}{[\text{A}][\text{B}]} = \sigma c N_A^2 e^{-E_{min}/RT} \quad (21)$$

A Equação 21 tem uma dependência exponencial com a temperatura, que é muito mais forte que a fraca dependência da freqüência de colisão. Vamos agora confirmar que o nosso modelo é consistente com a equação de Arrhenius. Quando aplicamos os logaritmos dos dois lados, obtemos

$$\ln k = \ln\left(\sigma c N_A^2 e^{-E_{min}/RT}\right) = \ln\left(\sigma c N_A^2\right) - \frac{E_{min}}{RT}$$

Esta expressão tem exatamente a mesma forma da equação de Arrhenius, portanto o nosso modelo é consistente com a observação. Mais ainda, podemos agora identificar o termo $\sigma c N_A^2$ como o fator pré-exponencial A e E_{min} como a energia de ativação, E_a. Isto é, A *é uma medida da freqüência com que as moléculas colidem* e a energia de ativação E_a *é a energia cinética mínima necessária para que uma colisão resulte em reação.*

Agora que temos um modelo, devemos verificar a sua consistência com experimentos. Algumas vezes, as inconsistências resultam na rejeição completa de um modelo. Mais freqüentemente, elas indicam que um refinamento do modelo é necessário. No caso presente, experimentos cuidadosos mostram que o modelo de colisões não é completo, uma vez que a constante de velocidade experimental é normalmente menor que a predita pela teoria das colisões. Podemos melhorar o modelo considerando que a *direção* relativa na qual as moléculas estão se movendo quando colidem poderia ter importância. Por exemplo, experimentos do tipo descrito na Quadro 13.2 mostraram que, na reação em fase gasosa de átomos de cloro com moléculas de HI, $HI + Cl \rightarrow HCl + I$, o átomo Cl reage com a molécula HI apenas se ele se aproxima em uma direção favorável (Fig. 13.18). Uma dependência na direção é chamada de **requerimento estérico** da reação. Ele é normalmente levado em conta introduzindo-se um fator empírico, P, e mudando a Eq. 21 para

$$k = P\sigma c N_A^2 e^{-E_a/RT} \quad (22)$$

Essa expressão leva em conta a freqüência de colisões, sua energia cinética e o requerimento estérico.

A Tabela 13.3 lista alguns valores de P. Eles são todos menores que 1 porque a condição estérica reduz a probabilidade de reação. Para colisões entre espécies complexas, a condição estérica pode ser severa e P é muito pequeno. Então, a velocidade de reação é consideravelmente menor que a freqüência com que as colisões de alta energia ocorrem.

Conforme a teoria de colisões de reações em fase gasosa, uma reação ocorre somente se as moléculas reagentes colidem com uma energia cinética no mínimo igual à energia de ativação e na direção correta.

TABELA 13.3 O fator estérico, P

Reação	***P***
$NOCl + NOCl \longrightarrow NO + NO + Cl$	0,16
$NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO + O_2$	$5{,}0 \times 10^{-2}$
$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	$2{,}5 \times 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	$1{,}7 \times 10^{-6}$

QUADRO 13.2 COMO PODEMOS SABER... O QUE OCORRE DURANTE UMA COLISÃO MOLECULAR?

Quando moléculas colidem, ligações velhas se quebram e novas ligações se formam. No entanto, o estudo dos próprios reagentes e produtos nos dá pouca noção de como as mudanças ocorrem. No clímax da reação, as ligações velhas estão dando lugar às novas e os átomos em uma molécula estão se tornando parte de outra molécula. Há algum modo de se descobrir *experimentalmente* o que está acontecendo durante esse momento altamente tenso na reação?

Feixes moleculares permitem aos químicos determinar o que acontece quando moléculas colidem. Já vimos anteriormente os feixes moleculares no Quadro 4.2, quando abordamos a maneira como um seletor de velocidade é construído. Um feixe molecular consiste de um fluxo de moléculas movendo-se na mesma direção com a mesma velocidade. Um feixe pode ser dirigido para uma amostra gasosa ou para o caminho de um segundo feixe. As moléculas podem reagir quando os feixes colidem, e os produtos da colisão são detectados. Os experimentadores examinam as direções nas quais os produtos emergem da colisão. Eles também usam técnicas espectroscópicas para determinar as excitações vibracional e rotacional dos produtos.

Repetindo o experimento com velocidades moleculares diferentes e estados de excitação vibracional e rotacional diferentes, os químicos podem aprender mais sobre a própria colisão. Por exemplo, os experimentadores descobriram que, na reação entre um átomo Cl e uma molécula HI, a melhor direção de ataque é dentro de um cone com meio ângulo de 30° envolvendo o átomo H.

Em uma colisão "grudenta", as moléculas dos reagentes orbitam uma ao redor da outra por uma revolução ou mais. Como resultado, os produtos emergem em direções aleatórias, porque a memória da direção de aproximação não é retida. No entanto, uma rotação leva tempo — ao redor de 1 ps. Se a reação já terminou antes disso, as moléculas dos produtos irão emergir em uma direção específica que depende da direção da colisão. Na colisão de K e I_2, por exemplo, a maior parte dos produtos são expulsos na direção frontal. Essa observação é consistente com o "mecanismo de arpão" que foi proposto para essa reação. Nesse mecanismo, um elétron salta do átomo K para a molécula I_2 enquanto elas ainda estão bastante distantes, e o íon K^+ resultante atrai o íon I_2^- carregado negativamente.

Podemos pensar no elétron como um arpão, na atração eletrostática como a linha amarrada ao arpão e no I_2 como a baleia. Como o "arpoamento" crucial ocorre a uma grande distância e não há uma colisão verdadeira, os produtos são atirados aproximadamente na mesma direção em que os reagentes estavam viajando.

A reação entre um átomo de K e uma molécula CH_3I ocorre por um mecanismo diferente. Uma colisão leva à reação apenas se os dois reagentes se aproximam muito entre si. Nesse mecanismo, o átomo K efetivamente bate em uma parede e o produto KI sai na direção posterior.

No mecanismo de arpão para a reação entre potássio e iodo para formar iodeto de potássio, um elétron passa do átomo K para a molécula I_2. A diferença de carga agora amarra os dois íons juntos até que um íon I^- se separe e saia com o íon K^+.

13.9 A teoria do complexo ativado

A teoria das colisões se aplica a reações em fase gasosa, mas alguns dos conceitos que ela introduz podem ser estendidos para explicar porque a equação de Arrhenius também se aplica a reações em solução. Lá, as moléculas não correm pelo espaço e colidem, mas se esgueiram pelo solvente e ficam nas vizinhanças umas das outras por períodos relativamente longos. A teoria mais geral é chamada de **teoria do complexo ativado**. A teoria do complexo ativado se aplica a reações em gases e soluções: ela melhora a teoria das colisões, sugerindo um modo de calcular a constante de velocidade mesmo quando as condições estéricas são significativas.

Essa teoria é também amplamente chamada de teoria do estado de transição.

Na teoria do complexo ativado, duas moléculas são representadas aproximando-se e se deformando à medida que se encontram. Em fase gasosa, esse encontro e deformação é a "colisão" da teoria das colisões. Em solução, a aproximação é uma trajetória em ziguezague entre moléculas do solvente e a deformação pode não ocorrer até que as duas moléculas reagentes tenham se encontrado e recebido um chute vigoroso das moléculas do solvente ao redor (Fig. 13.19). Em ambos os casos, a colisão ou o chute não separa as moléculas imediatamente. Em vez disso, o encontro resulta na formação de um **complexo ativado**, uma combinação das duas moléculas que pode ir em frente para formar produtos ou se separar nos reagentes não-modificados.

No complexo ativado, as ligações originais se esticaram e enfraqueceram e as novas ligações estão apenas parcialmente formadas. Por exemplo, na reação de transferência de próton entre o ácido fraco HCN e água, o complexo ativado pode ser representado como consistindo de uma molécula HCN com seu átomo de hidrogênio envolvido em uma ligação hidrogênio com o átomo de oxigênio de uma molécula de água e posicionado a meio caminho entre as duas moléculas. Nesse ponto, o átomo de hidrogênio poderia voltar a formar o HCN ou sair como o produto, H_3O^+.

Na teoria do complexo ativado, a energia de ativação é uma medida da energia do complexo ativado com relação à dos reagentes. O **perfil de reação** na Figura 13.20 mostra como a energia varia à medida que os reagentes se encontram, formam o complexo ativado e vão em frente para formar produtos. À medida que os reagentes se aproximam, sua energia sobe o lado esquerdo da barreira. Se os reagentes têm energia menor que E_a, eles rolam de volta para baixo no lado esquerdo e se separam. Se eles têm energia de no mínimo E_a, eles podem formar o complexo ativado, passar pelo topo da barreira e rolar pelo outro lado, onde eles se separam como produtos.

Uma **superfície de energia potencial** pode nos ajudar a visualizar as mudanças de energia durante uma reação. Neste gráfico tridimensional, o eixo z é uma medida da energia potencial e os eixos x e y representam distâncias interatômicas. Por exemplo, o gráfico da Figura 13.21 mostra as mudanças de energia que ocorrem durante o ataque de um átomo de bromo a uma molécula de hidrogênio, e o processo inverso, o ataque de um átomo de hidrogênio a uma molécula de HBr:

$$H_2 + Br\cdot \longrightarrow HBr + H\cdot \qquad HBr + H\cdot \longrightarrow H_2 + Br\cdot$$

As regiões de baixa energia correspondentes aos reagentes ou aos produtos estão separadas por uma barreira, na qual há uma trajetória de energia potencial mínima. A trajetória real do encontro depende da energia total das partículas, mas podemos ter uma noção do processo da reação examinando as mudanças de energia potencial apenas. Por exemplo, suponhamos que a ligação H—H fique com o mesmo comprimento à medida que o átomo Br se aproxima. Isso levaria o sistema ao ponto A, um estado de energia potencial muito alta. De fato, em temperaturas normais, as espécies que colidem podem não ter energia cinética suficiente para atingir esse ponto. A trajetória que envolve a menor energia potencial é aquela que sobe pelo chão de um vale, através do "ponto de sela" (uma região com formato de sela) no topo do passo, e para

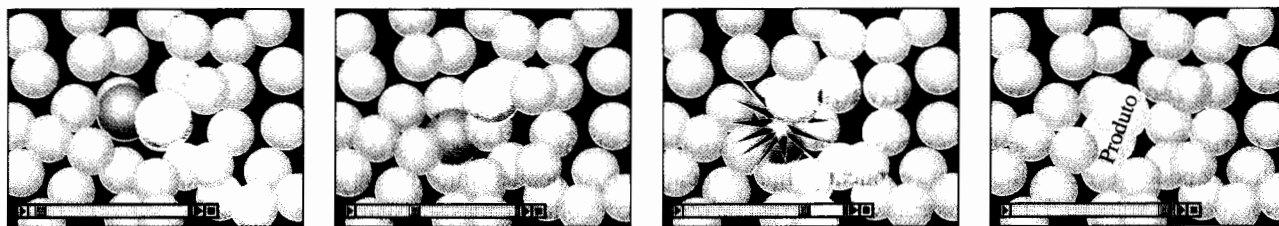



FIGURA 13.19 Esta seqüência de imagens mostra as moléculas reagentes em solução no meio do seu encontro. Elas podem adquirir energia suficiente por impactos das moléculas de solvente para formar um complexo ativado, que pode ir em frente para formar produtos.

baixo pelo chão do vale do outro lado do passo. Para seguir este caminho, a ligação H—H precisa se esticar à medida que a nova ligação H—Br começa a se formar.

Do mesmo modo que na teoria das colisões, a velocidade da reação depende da freqüência com a qual os reagentes podem subir até o topo da barreira e formar o complexo ativado. A expressão para a constante de velocidade resultante é muito semelhante àquela dada na Eq. 22, de modo que essa teoria mais geral também explica a forma da equação de Arrhenius e a dependência observada da velocidade de reação com a temperatura.

Na teoria do complexo ativado, uma reação ocorre apenas se duas moléculas adquirem energia suficiente, talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e atravessar uma barreira energética.

FIGURA 13.20 Perfil de reação para uma reação exotérmica. Na teoria do complexo ativado de velocidades de reações, supõe-se que a energia potencial (energia devida à posição) aumenta à medida que as moléculas reagentes se aproximam, e chega a um máximo quando elas formam um complexo ativado. Ela então decresce à medida que os átomos se rearranjam no padrão de ligações característico dos produtos e estes produtos se separam. Apenas moléculas com energia suficiente podem atravessar a barreira e reagir para formar produtos.

Mecanismos de reação

Agora, vamos nos voltar para a origem das próprias leis de velocidade. Como moléculas de ozônio mudam para moléculas de oxigênio? Que interações atômicas transformam uma mistura de combustível e ar em dióxido de carbono e água quando ela queima em um motor? O que está *realmente* acontecendo em termos de átomos na alta atmosfera quando moléculas de CFC abrem buracos na camada de ozônio? A cinética química e particularmente a lei de velocidade de uma reação fornecem o tipo de informação que precisamos para construir um modelo da reação a nível molecular.

13.10 Reações elementares

Na Seção 13.3, enfatizamos que, em geral, não podemos escrever uma lei de velocidade a partir de uma equação química. A razão é que todas as reações, menos as mais simples, são o resultado de várias, e às vezes muitas, etapas chamadas de **reações elementares**. Para entender como uma reação ocorre, temos que propor um **mecanismo de reação**, uma seqüência de reações elementares que descreve as modificações que cremos que ocorrem à medida que os reagentes se transformam em produtos.

Um mecanismo de reação é uma espécie de modelo único para cada reação. Por exemplo, na decomposição de ozônio, $2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)$, poderíamos imaginar a reação ocorrendo em uma etapa, quando duas moléculas O_3 colidem e rearranjam seus seis átomos para formar três moléculas O_2 (Fig. 13.22). Alternativamente, poderíamos imaginar um mecanismo envolvendo duas reações elementares: em uma primeira etapa, uma molécula O_3 é energizada pela radiação solar e se dissocia em um átomo O e uma molécula O_2. Então, em uma segunda etapa, o átomo O ataca outra molécula O_3 para produzir mais duas moléculas O_2 (Fig. 13.23). O átomo O, no segundo mecanismo, é um **intermediário de reação**, uma espécie que desempenha uma função na reação mas que não aparece na equação química para a reação global.

FIGURA 13.21 Contornos de uma superfície de energia potencial para a reação entre um átomo de hidrogênio e uma molécula de bromo. Os átomos foram obrigados a se aproximar e a se separar em uma linha reta. A trajetória de menor energia potencial (azul) vai para cima em um vale, através do passo — em forma de sela, com um ponto máximo (ver destaque) — e para baixo no chão do outro vale. A trajetória mostrada em vermelho levaria os átomos a energias potenciais muito altas.

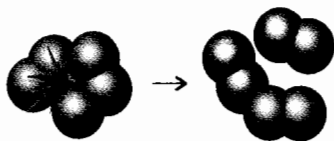
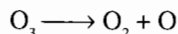
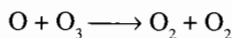



FIGURA 13.22 Representação dos eventos que se poderia propor como acontecendo quando o ozônio é decomposto na atmosfera. Essa reação ocorre em uma única colisão bimolecular.

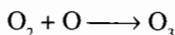
Reações elementares são resumidas por equações químicas escritas sem os símbolos de estado. Essas equações mostram como átomos e moléculas *individuais* tomam parte na reação, como mostrado nas Figuras 13.22 e 13.23. Por exemplo, uma etapa proposta na decomposição da ozônio é

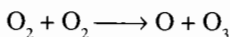
$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$

Essa equação nos diz o que acontece para uma molécula O_3 individual. Ela é um exemplo de uma **reação unimolecular**, porque apenas uma molécula reagente está envolvida. Podemos imaginar uma molécula de ozônio adquirindo energia da luz do sol e vibrando tão intensamente que ela se despedaça. Se acreditarmos que um átomo O produzido pela dissociação de O_3 vai atacar outra molécula O_3, escreveremos para essa etapa

$$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$$

Esta reação elementar é um exemplo de **reação bimolecular**, porque duas espécies reagentes se juntam para reagir. A **molecularidade** de uma reação é o número de moléculas reagentes envolvidas em uma reação elementar específica. A molecularidade de uma reação unimolecular é 1 e a de uma reação bimolecular é 2.

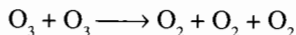
Dizemos "em princípio" porque a reação inversa pode ser tão lenta a ponto de não ter importância.

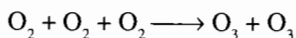
Qualquer reação direta que pode ocorrer é acompanhada, pelo menos em princípio, pela reação inversa correspondente. Assim, a decomposição unimolecular de O_3 é acompanhada pela reação de formação

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

Essa etapa é bimolecular. Similarmente, o ataque bimolecular de O ao O_3 é acompanhado por sua reação inversa

$$O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$$

Essa etapa é também bimolecular. Essas duas equações se somam para dar o inverso da equação global, $3\ O_2(g) \rightarrow 2\ O_3(g)$. As reações direta e inversa em conjunto fornecem um mecanismo para se atingir um equilíbrio dinâmico entre reagentes e produtos no processo global.

O mecanismo em uma etapa proposto também fornece uma equação química que concorda com a reação global:

$$O_3 + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 + O_2$$

O inverso dessa reação elementar é uma **reação trimolecular**, uma reação elementar requerendo a colisão simultânea de três moléculas:

$$O_2 + O_2 + O_2 \longrightarrow O_3 + O_3$$

Reações trimoleculares são pouco comuns, porque é pouco provável que três moléculas vão colidir simultaneamente umas com as outras em condições normais.

A maior parte das reações ocorre por uma série de reações elementares. A molecularidade de uma reação elementar indica quantas espécies reagentes estão envolvidas nessa etapa.

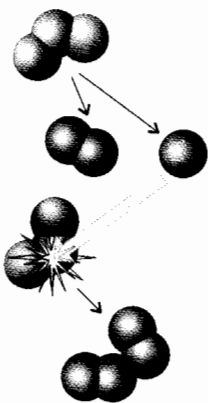



FIGURA 13.23 Uma alternativa, um mecanismo de duas fases. Na primeira fase, uma molécula de ozônio energizada expulsa um átomo de oxigênio. Na segunda fase, esse átomo de oxigênio ataca outra molécula de ozônio. O inverso de ambas as etapas pode também ocorrer, embora o inverso da segunda fase é tão lento que pode ser desconsiderado.

AUTOTESTE **13.11A** Qual é a molecularidade da reação elementar(a) $C_2N_2 \rightarrow CN + CN$; (b) $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$?

[***Resposta***: (a) 1; (b) 2]

AUTOTESTE **13.11B** Qual é a molecularidade da reação elementar (a) $C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$; (b) $Br_2 \rightarrow Br + Br$?

13.11 Leis de velocidade para reações elementares

Como devemos fazer para qualquer modelo científico, para determinar se um mecanismo proposto é plausível, precisamos ver se ele concorda com os experimentos.

Para verificar se um mecanismo de reação proposto concorda com os experimentos, temos que construir a lei de velocidade global sugerida pelo mecanismo e verificar se ela é

consistente com a lei de velocidade determinada experimentalmente. No entanto, é importante perceber que, embora as leis de velocidade calculada e experimental possam ser as mesmas, o mecanismo proposto pode ser incorreto, porque algum outro mecanismo pode também levar à mesma lei de velocidade. As informações cinéticas podem apenas apoiar um mecanismo proposto; elas nunca podem provar que um mecanismo é correto. A aceitação de um mecanismo sugerido é mais semelhante ao processo de prova em uma corte de justiça ideal do que uma prova em matemática, com evidências sendo organizadas para dar uma imagem convincente e consistente.

A primeira tarefa na construção de uma lei de velocidade global para um mecanismo é escrever as leis de velocidade para as reações elementares que foram propostas; a segunda tarefa é combiná-las em uma lei de velocidade global. A molecularidade de uma reação elementar implica em uma lei de velocidade específica:

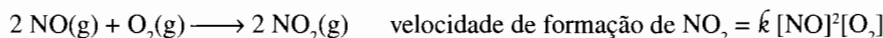
A redação de leis de velocidade a partir de equações químicas é permitida apenas para reações elementares de uma etapa.

1 Uma reação elementar unimolecular depende de uma única partícula energizada despedaçando-se, assim ela sempre tem uma lei de velocidade de primeira ordem.

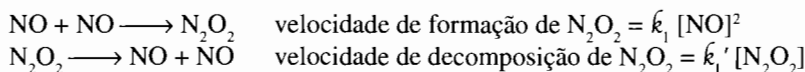
2 Uma reação bimolecular depende de colisões entre duas partículas, assim sua lei de velocidade é sempre de segunda ordem, como na teoria das colisões.

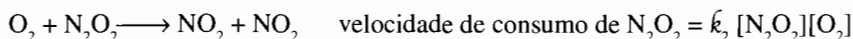
3 Uma reação trimolecular requer uma colisão envolvendo três partículas, assim ela sempre tem uma lei de velocidade de terceira ordem.

Para vermos este procedimento em ação, vamos considerar a lei de velocidade para a oxidação em fase gasosa de NO a NO_2, que foi determinada experimentalmente como sendo de terceira ordem global:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \text{velocidade de formação de } NO_2 = k\,[NO]^2[O_2]$$

O mecanismo seguinte foi proposto para a reação:

Passo 1 Uma dimerização bimolecular rápida e sua inversa:

$$NO + NO \longrightarrow N_2O_2 \qquad \text{velocidade de formação de } N_2O_2 = k_1\,[NO]^2$$
$$N_2O_2 \longrightarrow NO + NO \qquad \text{velocidade de decomposição de } N_2O_2 = k_1'\,[N_2O_2]$$

Passo 2 Uma reação bimolecular lenta na qual uma molécula O_2 colide com o dímero:

$$O_2 + N_2O_2 \longrightarrow NO_2 + NO_2 \qquad \text{velocidade de consumo de } N_2O_2 = k_2\,[N_2O_2][O_2]$$

A próxima etapa é deduzir a lei de velocidade global deste mecanismo. Primeiramente, identificamos as reações elementares — pode haver mais de uma — que resultam na formação do produto e escrevemos a equação para a sua velocidade de formação efetiva. Nesse caso, NO_2 é formado apenas no passo 2, portanto

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2\,k_2\,[N_2O_2][O_2]$$

O fator 2 aparece na lei de velocidade porque duas moléculas NO_2 são formadas em cada colisão, de modo que a concentração de NO_2 cresce com o dobro da velocidade com que a concentração de N_2O_2 cai. Essa expressão ainda não é uma lei de velocidade aceitável para a reação global porque inclui a concentração de um intermediário, N_2O_2. Então, escrevemos a expressão para a velocidade efetiva de formação desse intermediário. De acordo com o mecanismo, N_2O_2 é formado na reação direta do passo 1, retirado na reação inversa e retirado no passo 2. Assim, a velocidade efetiva da sua formação é

$$\text{Velocidade efetiva de formação de } N_2O_2 = k_1\,[NO]^2 - k_1'\,[N_2O_2] - k_2\,[N_2O_2][O_2]$$

Nesse ponto, fazemos a **aproximação do estado estacionário** e consideramos a velocidade efetiva de formação do intermediário igual a 0. A justificativa para essa aproximação é que as reações no passo 1 são tão rápidas que elas mantêm a concentração do intermediário constante. Quando fazemos essa expressão igual a 0, podemos rearranjá-la e obter uma expressão para a concentração de N_2O_2:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_1' + k_2[O_2]}$$

Essa relação pode agora ser substituída na lei de velocidade:

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2] = \frac{2k_1k_2[NO]^2[O_2]}{k_1' + k_2[O_2]} \quad \textbf{(23)}$$

A lei de velocidade que deduzimos não é a mesma que a experimental. Enfatizamos que um modelo é plausível apenas se suas previsões estão de acordo com os experimentos; então deveríamos descartar o nosso mecanismo proposto? Antes de fazer isso, é sempre sábio explorar se *sob determinadas condições* as previsões de fato concordam com os experimentos. Nesse caso, se a velocidade do passo 2 é muito lenta em relação ao equilíbrio rápido do passo 1 — de modo que $k_1'[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2]$, o que implica em que $k_1' \gg k_2[O_2]$ — podemos desprezar o termo $k_2[O_2]$ no denominador. Com essa aproximação, a lei de velocidade se simplifica para

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = \left(\frac{2k_1k_2}{k_1'}\right)[NO]^2[O_2] \quad \textbf{(24)}$$

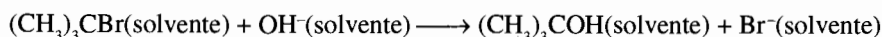
que concorda com a lei de velocidade determinada experimentalmente se escrevermos

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_1'} \quad \textbf{(25)}$$

O mecanismo proposto é, portanto, consistente com os experimentos.

A suposição que o consumo do intermediário na etapa lenta é insignificante em relação à sua formação e decomposição na primeira etapa é chamada de **condição de pré-equilíbrio**. Um pré-equilíbrio surge quando um intermediário é formado em uma reação de equilíbrio rápida antes de uma etapa lenta no mecanismo. A etapa elementar mais lenta em uma sequência de reações — no nosso exemplo, a reação entre O_2 e N_2O_2 — é chamada de **etapa determinante de velocidade** da reação. A etapa determinante de velocidade é tão mais lenta que o resto, que ela governa a velocidade da reação global (Fig. 13.24). Uma etapa determinante de velocidade é como uma balsa lenta no trajeto entre duas cidades. A velocidade com a qual o tráfego chega ao seu destino é governada pela velocidade com a qual é transportada através do rio, porque essa parte da viagem é muito mais lenta que as outras.

Em casos simples, podemos identificar a etapa determinante de velocidade a partir da lei de velocidade observada. Por exemplo, a reação

$$(CH_3)_3CBr(\text{solvente}) + OH^-(\text{solvente}) \longrightarrow (CH_3)_3COH(\text{solvente}) + Br^-(\text{solvente})$$

ocorre em um solvente orgânico em duas etapas:

$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

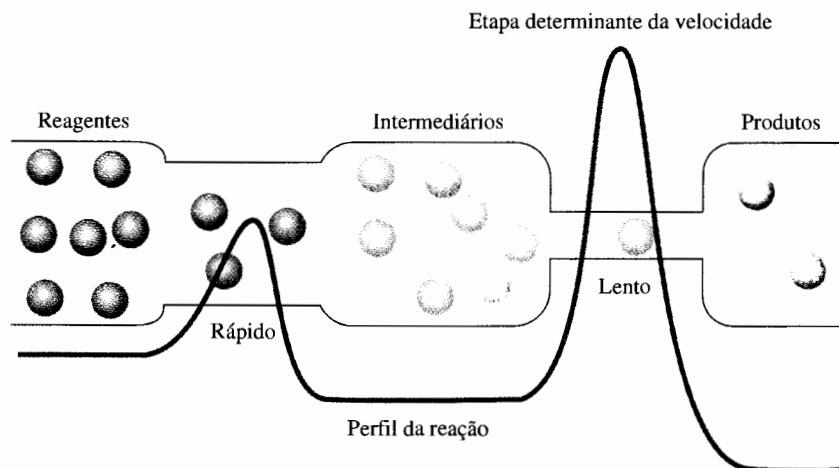
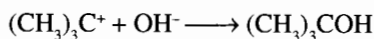
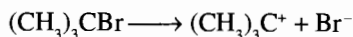



FIGURA 13.24 A etapa determinante de velocidade em uma reação é uma reação elementar que governa a velocidade com que os produtos são formados em uma série de múltiplas etapas de reações. Ela é como uma balsa que não tem capacidade para aceitar tráfego intenso. O perfil da reação mostra que a etapa mais lenta tem a energia de ativação mais alta.

A lei de velocidade observada para a reação é velocidade = $k\,[(CH_3)_3CBr]$, a mesma lei de velocidade que para a primeira etapa. Como a reação é de ordem zero para o íon hidróxido, a concentração deste não afeta a velocidade e podemos supor que a primeira etapa no mecanismo é a etapa lenta. À medida que $(CH_3)_3C^+$ é formado, ele é imediatamente convertido no álcool.

Reações unimoleculares elementares têm leis de velocidade de primeira ordem; reações elementares bimoleculares têm leis de velocidade de segunda ordem. Uma lei de velocidade é freqüentemente derivada de um mecanismo proposto impondo-se a aproximação do estado estacionário. Um mecanismo proposto deve ser consistente com a lei de velocidade experimental.

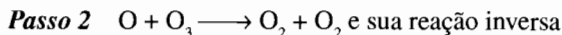
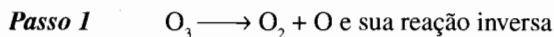
EXEMPLO 13.8 Estabelecendo uma lei de velocidade global a partir de um mecanismo proposto

A lei de velocidade seguinte foi proposta para a decomposição do ozônio:

$$\text{Velocidade de consumo de } O_3 = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]}$$

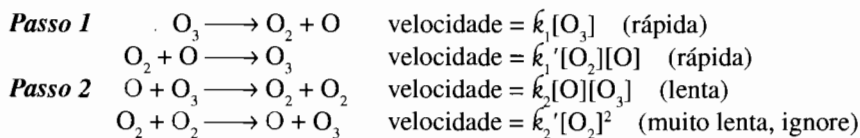
O mecanismo seguinte foi proposto:

Passo 1 $O_3 \longrightarrow O_2 + O$ e sua reação inversa

Passo 2 $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$ e sua reação inversa

As medidas das velocidades das reações elementares diretas mostram que a etapa mais lenta é a segunda etapa, o ataque de O ao O_3. A reação inversa, $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$ é tão lenta que pode ser ignorada. Deduza a lei de velocidade e confirme se ela concorda com a lei observada.

ESTRATÉGIA Construímos as leis de velocidade para as reações elementares, as quais combinamos para obter a lei de velocidade global para a formação de O_3. Se necessário, usamos a aproximação do estado estacionário para quaisquer intermediários e simplificamos usando argumentos baseados em pré-equilíbrios rápidos e na existência de uma etapa determinante de velocidade.

SOLUÇÃO As leis de velocidade para as reações elementares são

Passo 1	$O_3 \longrightarrow O_2 + O$	velocidade = $k_1[O_3]$	(rápida)
	$O_2 + O \longrightarrow O_3$	velocidade = $k_1'[O_2][O]$	(rápida)
Passo 2	$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$	velocidade = $k_2[O][O_3]$	(lenta)
	$O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$	velocidade = $k_2'[O_2]^2$	(muito lenta, ignore)

A velocidade efetiva de decomposição do ozônio é

$$\text{Velocidade efetiva de decomposição do } O_3 = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] + k_2[O][O_3]$$

Para eliminar a concentração de átomos O nessa expressão, consideramos a velocidade efetiva de formação de átomos O e usamos a aproximação do estado estacionário para definir essa velocidade efetiva igual a 0:

$$\text{Velocidade efetiva de formação de O} = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] + k_2[O][O_3] = 0$$

Essa equação resulta em

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Quando substituímos essa expressão na lei de velocidade para a velocidade efetiva de desaparecimento do ozônio, obtemos (depois de um pouquinho de álgebra)

FIGURA 13.25 Em uma reação em cadeia, o produto de uma etapa é um reagente em uma etapa seguinte, que por sua vez produz espécies que podem tomar parte em etapas de reação subseqüentes.

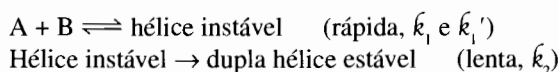
$$\text{Velocidade de desaparecimento de } O_3 = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2]+k_2[O_3]}$$

Como o passo 2 é lento em relação ao pré-equilíbrio rápido, podemos fazer a aproximação $k_2\,[O][O_3] \ll k_1'\,[O_2][O]$, ou de modo equivalente $k_2\,[O_3] \ll k_1'\,[O_2]$ e simplificar essa expressão para

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } O_3 = \left(\frac{2k_1k_2}{k_1'}\right)\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Essa equação tem exatamente a mesma forma da lei de velocidade observada. Mais ainda, podemos reconhecer a constante de velocidade experimental k como a combinação $2k_1k_2/k_1'$ das constantes de velocidades das etapas elementares. Como o mecanismo é consistente com a equação balanceada e também com a lei de velocidade experimental, podemos considerá-lo plausível.

AUTOTESTE **13.12A** Considere o seguinte mecanismo para a formação de uma dupla hélice de DNA a partir das fitas A e B:

$A + B \rightleftharpoons$ hélice instável (rápida, k_1 e k_1')
Hélice instável $\rightarrow$ dupla hélice estável (lenta, k_2)

Deduza a equação de velocidade para a formação da dupla hélice estável e expresse a constante de velocidade da equação global em termos das constantes de velocidade das etapas individuais.
[***Resposta***: velocidade = $k\,[A][B]$, $k = k_1k_2/k_1'$]

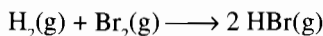
AUTOTESTE **13.12B** O mecanismo proposto para uma reação é $AH + B \rightarrow BH^+ + A^-$, e sua reação inversa, sendo ambas rápidas, seguidas por $A^- + AH \rightarrow$ produtos, que é lenta. Encontre a lei de velocidade, com A^- tratado como intermediário.

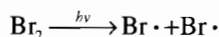
13.12 As reações em cadeia

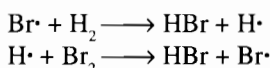
Reações que ocorrem explosivamente rápidas são freqüentemente reações em cadeia. Em uma **reação em cadeia**, um intermediário altamente reativo reage para produzir outro intermediário altamente reativo, que reage para produzir outro, e assim por diante (Fig. 13.25). Em muitos casos, o intermediário de reação — que nesse contexto é chamado de **carregador de cadeia** — é um radical e a reação é chamada de **reação radicalar em cadeia**. Em uma reação radicalar em cadeia, um radical reage com uma molécula para produzir outro radical, esse radical prossegue atacando outra molécula, e assim por diante.

◀◀ Já encontramos os radicais na Seção 2.10: um radical é uma espécie com, no mínimo, um elétron desemparelhado. Complexos de metais *d* com elétrons desemparelhados (Seção 16.12) normalmente não são considerados como radicais.

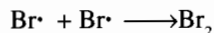
A formação de HBr na reação

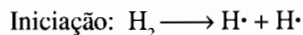
$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$$

tem lugar por uma reação em cadeia. Os carregadores de cadeia são átomos de hidrogênio ($H\cdot$) e átomos de bromo ($Br\cdot$). A primeira etapa em qualquer reação em cadeia é a **iniciação**, a formação dos carregadores de cadeia a partir de um reagente. Freqüentemente calor ou luz são usados para gerar os carregadores de cadeia:

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} Br\cdot + Br\cdot$$

Uma vez que os carregadores de cadeia foram formados, a cadeia pode se **propagar** em uma reação na qual um carregador reage com uma molécula do reagente para produzir outro carregador. As reações elementares para a propagação da cadeia são

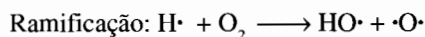
$$Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$$

Os carregadores de cadeia — nesse caso, radicais — produzidos nessas reações podem seguir atacando outras moléculas reagentes (moléculas H_2 e Br_2), assim permitindo que a cadeia continue. A reação elementar que termina a cadeia, um processo chamado **terminação**, ocor-

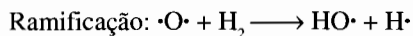
re quando carregadores se combinam para formar produtos. Um exemplo de reação de terminação é:

$$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$$

Em alguns casos, uma cadeia se propaga explosivamente. Explosões podem ser esperadas quando ocorre **ramificação de cadeia**, isto é, quando mais de um carregador de cadeia é formado em uma etapa de propagação. O estalo característico que ocorre quando uma mistura de hidrogênio e oxigênio é incendiada é uma conseqüência da ramificação de cadeia. Os dois gases se combinam em uma reação radicalar em cadeia na qual a etapa de iniciação pode ser a formação de átomos de hidrogênio:

Iniciação: $H_2 \longrightarrow H\cdot + H\cdot$

Agora vemos porque uma mistura de hidrogênio e oxigênio pode sobreviver por anos: a energia de ativação para a produção de radicais é muito alta e nenhum radical é formado até que uma faísca ou chama seja posta em contato com a mistura.

Depois que a reação foi iniciada, dois novos radicais são formados quando um átomo de hidrogênio ataca uma molécula de oxigênio:

Ramificação: $H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + \cdot O\cdot$

O átomo de oxigênio, com configuração eletrônica de valência $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$, tem dois elétrons com spins desemparelhados (seu símbolo de Lewis é $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot$, que abreviamos como $\cdot O\cdot$). Dois radicais são também produzidos quando o átomo de oxigênio ataca uma molécula de hidrogênio:

Ramificação: $\cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$

Como resultado desses processos de ramificação, a cadeia produz um grande número de radicais que podem tomar parte em ainda mais etapas de ramificação. A velocidade da reação cresce rapidamente e uma explosão típica de muitas reações de combustão pode ocorrer (Fig. 13.26).

Reações em cadeia se iniciam com a formação de um intermediário reativo que propaga a cadeia e finalizam com uma terminação, quando radicais se combinam. Reações de cadeia ramificada podem ser explosivamente rápidas.

FIGURA 13.26 Esta frente de chama foi apanhada durante a combustão rápida — quase uma explosão em miniatura — que ocorre dentro de um motor de combustão interna cada vez que uma vela de ignição incendeia a mistura de combustível e ar.

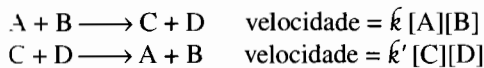
13.13 Velocidades e equilíbrio

No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais. Como as velocidades são funções de constantes de velocidade e concentrações, podemos suspeitar que há uma relação entre as constantes de velocidade para reações elementares e as constantes de equilíbrio para a reação global.

A constante de equilíbrio para uma reação química que tem a forma $A + B \rightleftharpoons C + D$ é

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \qquad (28)$$

Suponhamos que experimentos mostrem que ambas reações, direta e inversa, são reações elementares de segunda ordem, com as seguintes leis de velocidade:

$A + B \longrightarrow C + D \quad$ velocidade $= k[A][B]$
$C + D \longrightarrow A + B \quad$ velocidade $= k'[C][D]$

No equilíbrio, essas duas velocidades são iguais; assim, podemos escrever

$$k[A][B] = k'[C][D]$$

Segue-se que, no equilíbrio,

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'}$$

Uma comparação entre essa expressão com a expressão para a constante de equilíbrio mostra que

$$K = \frac{k}{k'} \tag{29}$$

Isto é, *a constante de equilíbrio para uma reação é igual à razão das constantes de velocidade das reações elementares direta e inversa que contribuem para a reação global.*

Podemos, agora, ver em termos cinéticos, ao invés de termodinâmicos (energia livre), quando esperar uma constante de equilíbrio grande. K será muito maior do que 1 (e os produtos favorecidos) quando k para a reação direta for muito maior do que k' para a direção inversa. Nesse caso, a reação direta rápida produz uma grande concentração de produtos antes de atingir o equilíbrio (Fig. 13.27). Em contraste, K é muito pequena (e os reagentes favorecidos) quando k é muito menor do que k'. Agora, a reação inversa desfaz os produtos rapidamente e poucos estão presentes a qualquer momento.

Deduzimos a relação entre a constante de equilíbrio e a constante de velocidade para uma reação de uma só etapa. No entanto, suponhamos que uma reação tem um mecanismo complexo no qual as reações elementares têm constantes de velocidade k_1, k_2, ... e as reações elementares inversas têm constantes de velocidade k_1', k_2', ... Então, por um argumento similar àquele da reação de etapa única, a constante de equilíbrio global está relacionada às constantes de velocidade com se segue:

$$K = \frac{k_1}{k_1'} \times \frac{k_2}{k_2'} \times \ldots \tag{30}$$

Nossa expressão para K em termos de constantes de velocidade ajuda a explicar uma aplicação do princípio de Le Chatelier (Seção 9.10). De acordo com Le Chatelier, um aumento na temperatura desloca a composição de equilíbrio na direção endotérmica. Podemos agora ver por quê. Se a reação direta é endotérmica, a energia de ativação será maior para a direção direta do que para a inversa (Fig. 13.28). Energia de ativação maior significa que a constante de velocidade da reação direta depende mais fortemente da temperatura que a constante de velocidade da reação inversa. Assim, quando a temperatura for aumentada, a constante de velocidade da reação direta irá aumentar mais que a da reação inversa. Como resultado, K irá aumentar e os produtos ficarão mais favorecidos, exatamente como o princípio de Le Chatelier prediz.

A constante de equilíbrio para uma reação elementar é igual à razão das constantes de velocidade direta e inversa da reação.

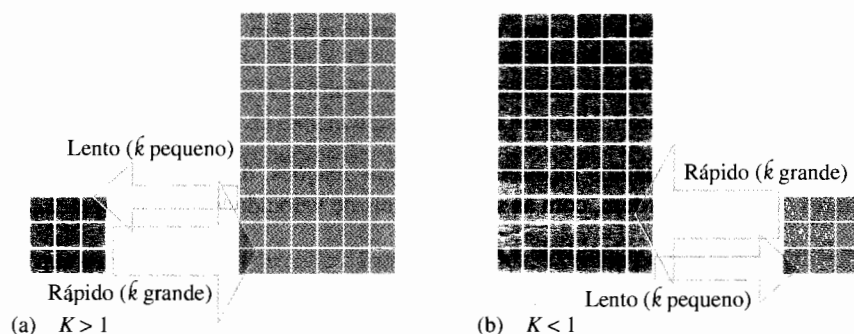



FIGURA 13.27 A constante de equilíbrio para uma reação é igual à razão das constantes de velocidade para as reações direta e inversa, que continuam em um estado de equilíbrio dinâmico. Uma constante de velocidade direta relativamente grande significa que a velocidade direta pode se igualar à inversa mesmo quando a concentração de reagentes for baixa. Inversamente, se a constante de velocidade inversa é relativamente grande, então as velocidades direta e inversa são iguais quando a concentração de produtos é baixa.

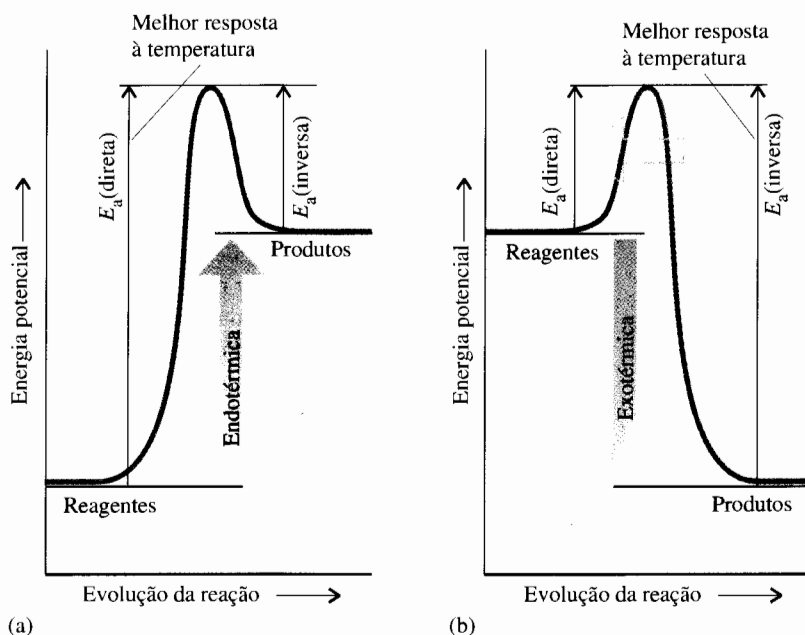



FIGURA 13.28 (a) A energia de ativação para uma reação endotérmica é maior na direção direta do que na inversa, de modo que a velocidade da reação direta é mais sensível à temperatura e o equilíbrio se desloca para os produtos à medida que a temperatura é aumentada. (b) O oposto é verdadeiro para uma reação exotérmica e a reação inversa é mais sensível à temperatura. Nesse caso, o equilíbrio se desloca na direção dos reagentes à medida que a temperatura é aumentada.

(a)

(b)

FIGURA 13.29 Uma pequena quantidade de catalisador — nesse caso, iodeto de potássio em solução aquosa — pode acelerar a decomposição de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Este efeito é mostrado por (a) o enchimento lento do balão quando não há catalisador presente e (b) o enchimento rápido quando um catalisador está presente.

Acelerando reações

Vimos que as velocidades de reações podem ser usualmente aumentadas pelo aumento da temperatura, porque, a altas temperaturas, mais moléculas têm energia maior que a energia de ativação. Em alguns casos, no entanto, podemos querer aumentar a velocidade de uma reação sem aumentar a temperatura. Por exemplo, se uma reação é exotérmica, a constante de equilíbrio da reação diminui com um aumento na temperatura (relembre a Seção 9.10) e iríamos obter um rendimento menor do produto se aumentássemos a temperatura. Esse foi o dilema de Haber (Seção 9.11): a síntese da amônia é exotérmica e, apesar de a reação ser mais rápida em temperaturas mais altas, a concentração de equilíbrio da amônia é muito menor. Na indústria, alta temperatura também significa alto custo de energia, de modo que acelerar reações sem recorrer a altas temperaturas é um procedimento mais econômico.

13.14 A catálise

Se um sistema é heterogêneo, a velocidade de uma reação pode ser acelerada pelo aumento da área superficial de um reagente. Outro modo de aumentar uma velocidade de reação é usar um **catalisador**, uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida na reação (Fig. 13.29). O nome vem das palavras gregas significando "dar início ao se aproximar". Em muitos casos, apenas uma pequena quantidade do catalisador é necessária, porque ele age muitas e muitas vezes. Isso mostra porque pequenas quantidades de clorofluorcarbonetos podem ter um efeito tão devastador na camada de ozônio — na estratosfera, eles se separam em radicais que podem catalisar a destruição do ozônio (Quadro 13.3).

Os caracteres chineses para catalisador, que se traduzem por "casamenteiro", capturam esta idéia muito bem.

Um catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo — um mecanismo de reação diferente — entre reagentes e produtos. Esse novo caminho tem uma energia de ativação mais baixa que o caminho original (Fig. 13.30). À mesma temperatura, uma fração maior de moléculas reagentes pode cruzar a barreira mais baixa da trajetória catalisada e se transformar em produtos do que quando o catalisador não está presente.

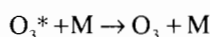
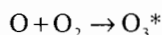
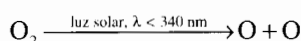
QUADRO 13.3 O QUE ISSO TEM A VER COM... O MEIO AMBIENTE?

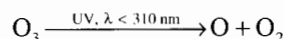
A camada de ozônio

A cada ano o nosso planeta é bombardeado com energia do Sol suficiente para destruir toda a vida e apenas o ozônio na estratosfera nos protege desse ataque violento. No entanto, o ozônio está desaparecendo. Produtos químicos usados como refrigerantes e propelentes, como os clorofluorcarbonetos (CFCs) e os óxidos de nitrogênio dos escapamentos de jatos, mostraram ser os criadores de furos na camada de ozônio protetora da Terra. Como eles agem como catalisadores, mesmo pequenas quantidades desses reagentes podem causar grandes mudanças na vasta extensão da estratosfera.

O ozônio se forma na estratosfera em duas etapas. Primeiramente, moléculas de oxigênio ou algum outro composto contendo oxigênio são quebrados pela luz do Sol, um processo chamado de *fotodissociação*. Então os átomos de oxigênio, que são radicais reativos com dois elétrons desemparelhados, reagem com as moléculas de O_2 mais abundantes para formar ozônio. As moléculas de ozônio são formadas em um estado com energia tão alta que seus movimentos vibracionais iriam rapidamente quebrá-las, a não ser que outra molécula, usualmente O_2 ou N_2, colida primeiro com elas. A outra molécula, indicada como M, leva embora parte da energia:

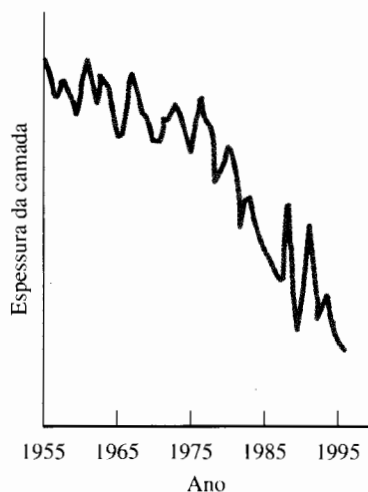
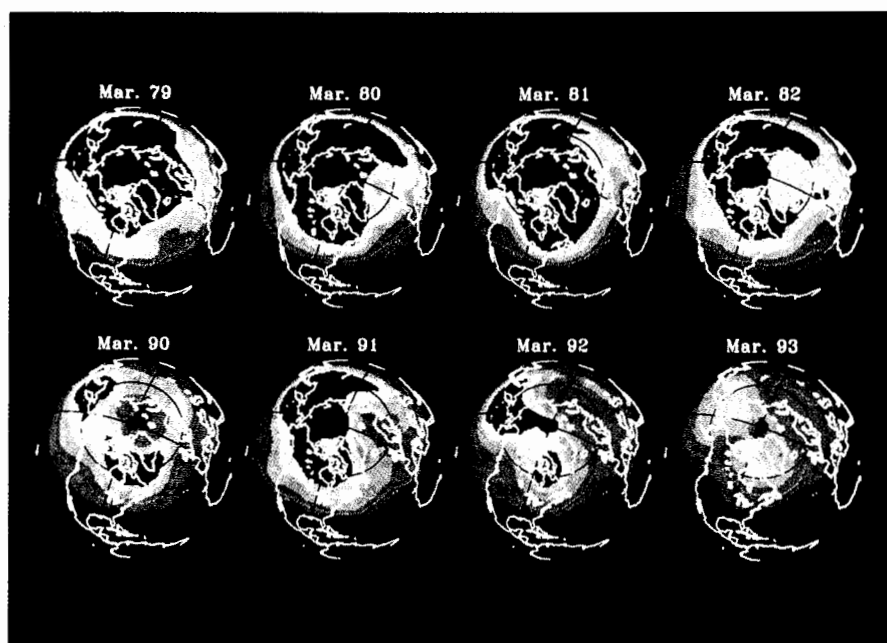
Espessura da camada estratosférica de ozônio sobre a Baía Halley, Antártida, medida a cada mês de outubro por um período de 40 anos. Note o rápido declínio que começa em meados da década de 1970.

$$O_2 \xrightarrow{\text{luz solar, } \lambda < 340 \text{ nm}} O + O$$
$$O + O_2 \rightarrow O_3^*$$
$$O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$$

A reação resultante, após multiplicar a segunda e terceira reações por 2, é $3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3$. Essa reação converte luz solar em calor, que aumenta a temperatura da estratosfera. Parte do ozônio é decomposta por radiação ultravioleta:

$$O_3 \xrightarrow{\text{UV, } \lambda < 310 \text{ nm}} O + O_2$$

O átomo de oxigênio produzido nessa etapa pode reagir com moléculas de oxigênio para produzir mais ozônio, de modo que normalmente a concentração de ozônio na estratosfera permanece constante, com variações sazonais. Como a decomposição de ozônio absorve radiação ultravioleta, ela ajuda a proteger a Terra de danos produzidos pela radiação.

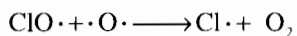
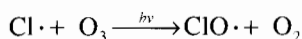
Advertências sobre a possibilidade de que reagentes *androgênicos* (produzidos pelo homem) possam ameaçar o ozônio na estratosfera começaram a aparecer em 1970 e 1971, quando Paul Crutzen determinou experimentalmente que moléculas de NO e NO_2 catalisam a destruição do ozônio. O monóxido de nitrogênio, NO, é produzido naturalmente na atmosfera por relâmpagos, mas também é um subproduto da combustão em motores de automóveis e aviões. O NO é então oxidado pelo oxigênio do ar a dióxido de nitrogênio, NO_2.

Mario Molina e Sherwood Rowland usaram o trabalho de Crutzen e outros dados em 1974 para construir um modelo da estratosfera que explicava como os clorofluorcarbonetos poderiam também ameaçar a camada de ozônio.* Em 1985, os níveis de ozônio sobre a Antártida foram observados estarem de fato caindo continuamente e haviam caído ao mínimo já observado. Essas perdas, agora se sabe, são de amplitude global.

Susan Solomon e James Anderson então mostraram que os CFCs produzem átomos de cloro e óxido de cloro nas condições da camada de ozônio e identificaram os CFCs emanados de objetos do dia-a-dia, como aerossóis para cabelo, refrigeradores e condicionadores de ar, como os culpados primários na destruição do ozônio estratosférico. As moléculas de CFC não são muito polares, de modo que não se dissolvem na chuva ou nos oceanos. Em vez disso, sobem para a estratosfera, onde são expostas à radiação ultravioleta do Sol. Elas se dissociam rapidamente na

* Crutzen, Molina e Rowland receberam o Prêmio Nobel de 1995 em Química "por seus trabalhos em Química atmosférica, particularmente referentes à formação e decomposição do ozônio".

Estes mapas de concentração de ozônio estratosférico sobre o Pólo Norte mostram como o ozônio tem sido diminuído desde 1979. As áreas vermelhas representam concentrações de ozônio maiores que 500 unidades Dobson (DU); as concentrações decrescem no sentido verde, amarelo, azul até púrpura para menos de 270 DU. A concentração de ozônio normal em latitudes temperadas é ao redor de 350 DU.

presença dessa radiação e formam átomos de cloro e monóxido de cloro, ClO, que destroem o ozônio pelo seguinte mecanismo:

$$Cl\cdot + O_3 \xrightarrow{h\nu} ClO\cdot + O_2$$

$$ClO\cdot + \cdot O\cdot \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

Os átomos O são produzidos quando o ozônio é decomposto pela luz ultravioleta, como descrito anteriormente. Note que a reação efetiva, $O_3 + O \rightarrow 2\ O_2$, não envolve qualquer das espécies cloradas. Elas agem como catalisadores que se regeneram continuamente, de modo que mesmo uma pequena quantidade pode causar um grande dano.

Aviões em grandes altitudes, balões e satélites estão atualmente estudando reações químicas no ozônio estratosférico. A informação mais importante, a concentração de ozônio, é medida pelo espectrômetro de mapeamento total de ozônio (TOMS) da NASA. Os mapas de ozônio da figura foram obtidos de dados de TOMS.

Grandes quantidades de óxidos de nitrogênio continuam a ser geradas por motores dos jatos, pelos automóveis e pela degradação de fertilizantes baseados em nitrogênio. Apesar de o uso dos CFCs mais perigosos ter sido banido desde 1987, demorarão anos para as moléculas de CFC se difundirem na estratosfera. Assim, muito dos CFCs usados na última década podem ainda estar subindo. No momento, estamos perdendo ao redor de 2% do ozônio na estratosfera a cada 10 anos.

Leitura complementar: C. Baird, *Environmental Chemistry* (New York: W. H. Freeman and Company, 1995), pp. 13–76. R. Monastersky, "Drop in ozone killers means global gain", *Science News*, 9 de março de 1996, p. 151. The Royal Swedish Academy of Sciences, Press Realease: The 1995 Nobel Prize in Chemistry; The ozone layer–the Achilles hell of the biosphere, http://www.nobel.se/laureates/chemistry–1995–press.html).

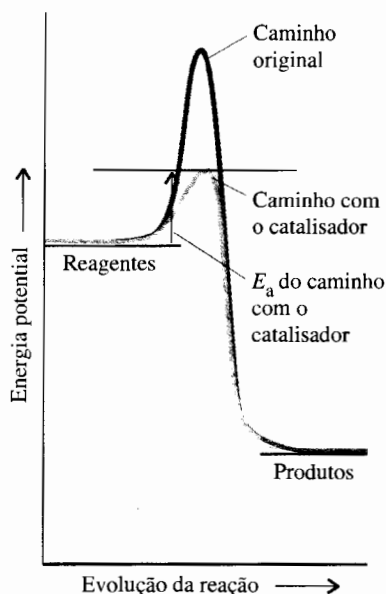
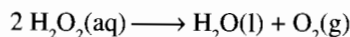
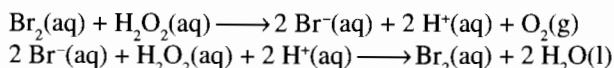



FIGURA 13.30 Um catalisador fornece uma nova trajetória de reação com uma energia de ativação mais baixa, permitindo, desse modo, que mais moléculas reagentes cruzem a barreira e formem produtos.

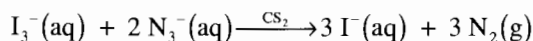
Apesar de a reação ocorrer mais rapidamente, um catalisador não tem efeito sobre a composição de equilíbrio. Ambas as reações, direta e inversa, são aceleradas no caminho catalisado, deixando a constante de equilíbrio inalterada. O catalisador não abaixa simplesmente a energia de ativação da reação original; ele introduz um novo mecanismo.

Um **catalisador homogêneo** é um catalisador que está na mesma fase que os reagentes. Para reagentes que são gases, um catalisador homogêneo é também um gás. Se os reagentes são líquidos, um catalisador homogêneo é um líquido ou sólido dissolvido. Bromo dissolvido é um catalisador homogêneo em fase líquida para a decomposição de peróxido de hidrogênio aquoso:

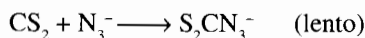
$$2\ H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + O_2(g)$$

Na ausência de bromo ou de outro catalisador, uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser armazenada por um longo tempo à temperatura ambiente; no entanto, bolhas de oxigênio formam-se rapidamente tão logo uma gota de bromo é adicionada. O papel do bromo nessa reação, acredita-se, é sua redução a Br^- em uma primeira etapa, seguida por oxidação de volta a Br_2 em uma segunda etapa:

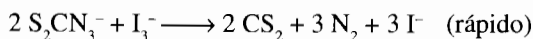
$$Br_2(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\ Br^-(aq) + 2\ H^+(aq) + O_2(g)$$
$$2\ Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Quando somamos as duas etapas, Br_2 e Br^- se cancelam, deixando a equação global como a primeira escrita acima. Portanto, apesar de moléculas Br_2 terem participado da reação, elas não são consumidas e podem ser usadas mais e mais vezes.

Apesar de um catalisador não aparecer na equação balanceada para uma reação, a concentração de um catalisador homogêneo aparece na lei de velocidade. Por exemplo, a reação entre íons triiodeto e íons azoteto é muito lenta, a não ser que um catalisador como dissulfeto de carbono esteja presente:

$$I_3^-(aq) + 2\ N_3^-(aq) \xrightarrow{CS_2} 3\ I^-(aq) + 3\ N_2(g)$$

O mecanismo da reação envolve duas etapas.

Passo 1 O dissulfeto de carbono toma parte na reação formando um intermediário reativo, um complexo com os íons azoteto:

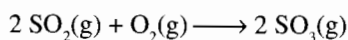
$$CS_2 + N_3^- \longrightarrow S_2CN_3^- \quad \text{(lento)}$$

Passo 2 O complexo reage rapidamente com os íons triiodeto em uma série de etapas rápidas que podem ser resumidas em:

$$2\ S_2CN_3^- + I_3^- \longrightarrow 2\ CS_2 + 3\ N_2 + 3\ I^- \quad \text{(rápido)}$$

A lei de velocidade derivada desse mecanismo é a mesma que a lei de velocidade experimental:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } I_3^- = k\,[CS_2][N_3^-]$$

Note que a lei de velocidade é de primeira ordem para o catalisador, dissulfeto de carbono, mas de ordem zero para o íon triiodeto, que aparece apenas na etapa rápida que se segue à etapa lenta.

Um **catalisador heterogêneo** é um catalisador presente em uma fase diferente daquela dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos usados em reações em fase gasosa ou fase líquida. Eles são finamente divididos ou porosos para que tenham uma grande área superficial para reação. Um exemplo é o catalisador ferro usado no processo Haber para amônia. Um outro é o pentóxido de vanádio finamente dividido (V_2O_5), que é usado no processo de contato para a produção de ácido sulfúrico:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$

O reagente se adsorve, ou se fixa, à superfície do catalisador. Quando uma molécula se adsorve, suas ligações são enfraquecidas e a reação pode ocorrer mais rapidamente, porque as ligações podem ser quebradas mais facilmente (Fig. 13.31). Uma etapa importante no processo Haber é a adsorção de moléculas N_2 sobre o ferro e o enfraquecimento da forte ligação

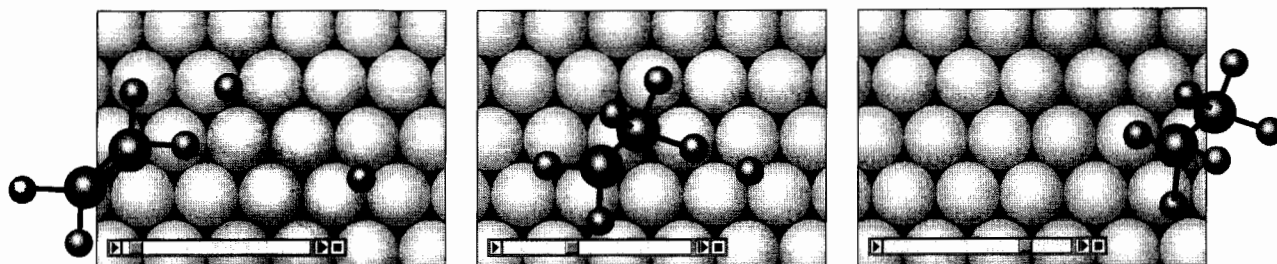



FIGURA 13.31 A reação entre eteno, $CH_2{=}CH_2$, e hidrogênio em uma superfície metálica catalítica. Nesta seqüência de imagens, vemos a molécula de eteno se aproximando da superfície do metal, na qual moléculas de hidrogênio foram previamente adsorvidas: quando elas se adsorvem, elas se dissociam e fixam-se à superfície como átomos de hidrogênio. A seguir, depois de grudar na superfície, a molécula de eteno encontra um átomo de hidrogênio e forma uma ligação. Nesse momento, o radical $\cdot CH_2CH_3$ está fixado à superfície por um dos seus átomos de carbono. Finalmente, o radical e outro átomo de hidrogênio se encontram, o etano é formado e escapa da superfície.

tripla N ≡ N. Como mencionado no início desse capítulo, a adsorção sobre um metal como platina é também usada para dissociar a ligação em H_2 para acelerar a eletrólise da água.

Os conversores catalíticos de automóveis usam catalisadores para garantir a combustão rápida e completa de combustível não-queimado (Fig. 13.32). A mistura de gases saindo de um motor inclui monóxido de carbono, hidrocarbonetos não-queimados e os óxidos de nitrogênio designados coletivamente como NO_x. A poluição do ar decresce se os compostos de carbono são oxidados a dióxido de carbono e os NO_x reduzidos, por outro catalisador, a nitrogênio. O desafio é encontrar um catalisador — ou mistura de catalisadores — que irão acelerar ambas as reações de oxidação e redução e serem ativos quando o carro for ligado e o motor estiver frio. Catalisadores de zeólitas são catalisadores heterogêneos usados em conversores catalíticos e em outras aplicações especializadas, devido à sua grande área superficial e especificidade de reação (Quadro 13.4).

Os catalisadores podem ser **envenenados**, ou inativados. Uma causa comum de tal envenenamento é uma adsorção tão forte de uma molécula ao catalisador, que ela sela a superfície do catalisador contra reações posteriores. Alguns metais pesados, especialmente o chumbo, são venenos muito potentes para catalisadores heterogêneos, o que explica porque gasolina isenta de chumbo precisa ser usada em motores equipados com conversores catalíticos. A eliminação do chumbo ainda tem o benefício complementar de decrescer a quantidade de chumbo venenoso na atmosfera.

Catalisadores participam em reações mas eles próprios não são consumidos; eles fornecem um novo caminho de reação com energia de ativação menor. Catalisadores são classificados em homogêneos e heterogêneos.

AUTOTESTE **13.13A** Como um catalisador afeta (a) a velocidade da reação inversa; (b) o ΔH da reação?

[***Resposta***: (a) Aumenta; (b) não tem efeito]

AUTOTESTE **13.13B** Como um catalisador homogêneo afeta (a) a lei de velocidade; (b) a constante de equilíbrio?

FIGURA 13.32 O conversor catalítico de um automóvel é feito de uma mistura de catalisadores ligados a um suporte cerâmico tipo colméia.

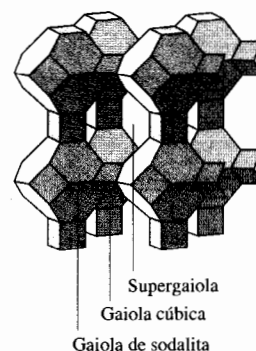
13.15 Catalisadores vivos: as enzimas

Células vivas contêm milhares de espécies diferentes de catalisadores, cada um dos quais é necessário à vida. Muitos destes catalisadores são proteínas grandes denominadas **enzimas** (Fig. 13.33). Elas são proteínas com um sítio ativo tipo cavidade, onde a reação acontece. O **substrato**, a molécula na qual a enzima age, se encaixa na cavidade como uma chave se encaixa em uma fechadura (Fig. 13.34). No entanto, ao contrário de uma fechadura comum, uma molécula de proteína se distorce ligeiramente quando a molécula de substrato se aproxi-

QUADRO 13.4 FRONTEIRAS DA QUÍMICA: CATÁLISE POR ZEÓLITAS

Muitos países não possuem reservas de petróleo, no entanto têm abundantes recursos orgânicos, como os álcoois metanol e etanol. Álcoois podem ser queimados como combustíveis, mas, como eles são formas de hidrocarbonetos já parcialmente oxidadas, não têm uma densidade de energia tão alta quanto a gasolina (ver Quadro 12.1). Os compostos da gasolina são principalmente hidrocarbonetos contendo aproximadamente oito átomos de carbono. Encontrar uma "varinha mágica" para converter álcoois em gasolina parece ser um sonho impossível. É fácil ligar os átomos de carbono de moléculas de metanol para formar cadeias longas, mas é difícil fazer o processo parar no comprimento correto de cadeia. Admiravelmente, pela imitação de materiais encontrados comumente na natureza, os cientistas têm sido capazes de desenvolver catalisadores heterogêneos que produzem seletivamente os hidrocarbonetos desejados. Esses poderosos catalisadores têm transformado a indústria química e afetam muitos aspectos das nossas vidas.

Zeólitas são aluminossilicatos (ver Seção 14.21) com uma estrutura aberta e altamente porosa.* Esses silicatos têm íons de alumínio no lugar de alguns átomos de silício. Como um íon de alumínio tem carga +3 e o silício está presente com número de oxidação +4, a presença de alumínio significa que cátions adicionais precisam estar presentes para manter a neutralidade elétrica. Nos catalisadores de zeólitas, os cátions são íons hidrogênio e as estruturas tridimensionais dos sólidos estão repletas de canais hexagonais ligados por túneis. A natureza protegida dos sítios ativos nas zeólitas dá a elas uma vantagem especial com relação a outros catalisadores heterogêneos. Em particular, um intermediário pode ser seguro no lugar dentro dos canais até que os produtos se formem. Mais ainda, os canais são seletivos para tamanho, no sentido que eles permitem que os produtos cresçam somente até um tamanho determinado.

Uma aplicação bem-sucedida das zeólitas é o catalisador ZSM-5, que é usado para converter metanol em gasolina. Os poros da zeólita são grandes o suficiente para permitir que os

A estrutura do catalisador de zeólita ZSM-5. Os reagentes se difundem através dos canais, que são estreitos o suficiente para segurar intermediários em posições favoráveis para reações.

hidrocarbonetos produzidos de aproximadamente oito átomos de carbono escapem, de modo que as cadeias não se tornem longas demais e o equilíbrio nunca seja alcançado.

Os catalisadores de zeólitas podem ser um grande bônus para o ambiente. A maior parte é ambientalmente benigna e catalisadores usados podem ser utilizados como enchimento de solo. Zeólitas que adsorvem preferencialmente poluentes prejudiciais também foram desenvolvidos. É possível imaginar um mundo livre de poluição se todas as emissões pudessem ser passadas por zeólitas apropriadas.

Como você poderia contribuir? Os mecanismos de reações que ocorrem dentro de zeólitas são difíceis de estudar e pouco se sabe sobre eles. O conhecimento dos mecanismos é necessário para modelar a natureza dos sítios ativos dentro das zeólitas e predizer novos e úteis tipos de zeólitas. Novos catalisadores podem então ser projetados para criar polímeros sob encomenda, controlar a poluição e sintetizar medicamentos.

Leitura complementar: M. Jacoby, "Iron-rich zeolite stands up to water", *Chemical and Engineering News*, 15 de setembro de 1997, pp. 8-9. P.T. Tanev e T.J. Pinnavaia, "Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies", *Science*, 271, 1267-1269. J.M. Thomas, "Solid acid catalysts", *Scientific American*, abril de 1992, pp. 112-118.

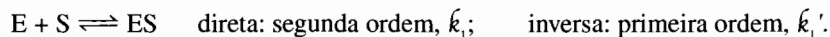
* O nome *zeólita*, que significa "pedra fervente", foi dado pelo mineralogista escandinavo Barão Axel Cronstedt, que observou que certas pedras espumavam e borbulhavam pelo aquecimento.

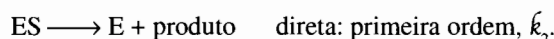
ma, e sua capacidade para realizar a distorção correta também determina se a "chave" irá servir. Esse refinamento do modelo original chave-fechadura é conhecido como **mecanismo de ajuste induzido** da ação enzimática.

Uma vez no sítio ativo, o substrato sofre uma reação. O produto é então liberado para uso na próxima etapa, que é controlada por outra enzima, e a molécula da enzima original fica livre para receber a próxima molécula de substrato. Um exemplo é a enzima amilase, presente na sua boca. A amilase na saliva ajuda a quebrar os amidos dos alimentos em glicose, que é

mais facilmente digerível. Se você mastigar um biscoito por tempo suficiente, você poderá notar a progressiva doçura.

A cinética de reações enzimáticas foi estudada pela primeira vez pelos químicos alemães Leonor Michaelis e Maud Menten no início do século XX. Eles descobriram que, quando a concentração do substrato é baixa, a velocidade de uma reação catalisada por enzima aumenta com a concentração do substrato, como mostrado no gráfico da Figura 13.35. No entanto, quando a concentração do substrato é alta, a velocidade da reação depende apenas da concentração da enzima. No **mecanismo de Michaelis-Menten** de reação enzimática, a enzima, E, e o substrato, S, atingem um pré-equilíbrio rápido com o complexo ligado enzima-substrato, ES:

$$E + S \rightleftharpoons ES \qquad \text{direta: segunda ordem, } k_1; \qquad \text{inversa: primeira ordem, } k_1'.$$

O complexo se decompõe com uma cinética de primeira ordem, liberando a enzima para agir novamente:

$$ES \longrightarrow E + \text{produto} \qquad \text{direta: primeira ordem, } k_2.$$

Quando a lei de velocidade global é determinada, acha-se que

$$\text{Velocidade de formação do produto} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \qquad \textbf{(31a)}$$

onde $[E]_0$ é a concentração de enzima total (ligada e não-ligada) e a **constante de Michaelis**, K_M, é

$$K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1} \qquad \textbf{(31b)}$$

Quando colocamos em gráfico a Eq. 31a em função da concentração de substrato, obtemos uma curva exatamente igual à observada.

Uma forma de envenenamento biológico reproduz o efeito do chumbo em um conversor catalítico. A atividade das enzimas é destruída se um substrato estranho se liga muito fortemente ao sítio reativo, pois então esse sítio é bloqueado e fica indisponível para o substrato (Fig. 13.36). Como resultado, a cadeia de reações bioquímicas na célula pára e a célula morre. A ação de gases de nervos é atribuída às suas capacidades de bloquearem as reações controladas por enzimas que permitem que impulsos nervosos sejam transmitidos pelos nervos. O arsênico, o favorito dos envenenadores das novelas ou romances, age de modo semelhante. Após ingestão como As(V) na forma de íons arseniato (AsO_4^{3-}) ele é reduzido a As(III), que se liga a enzimas e inibe suas ações.

Enzimas são catalisadores biológicos que funcionam modificando moléculas de substrato para promover reações.

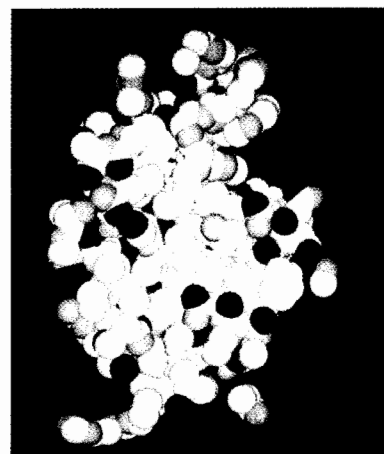



FIGURA 13.33 A molécula de lisozima é uma molécula de enzima típica. A lisozima ocorre em um grande número de lugares, incluindo lágrimas e muco nasal. Uma de suas funções é atacar as paredes celulares de bactérias e destruí-las.

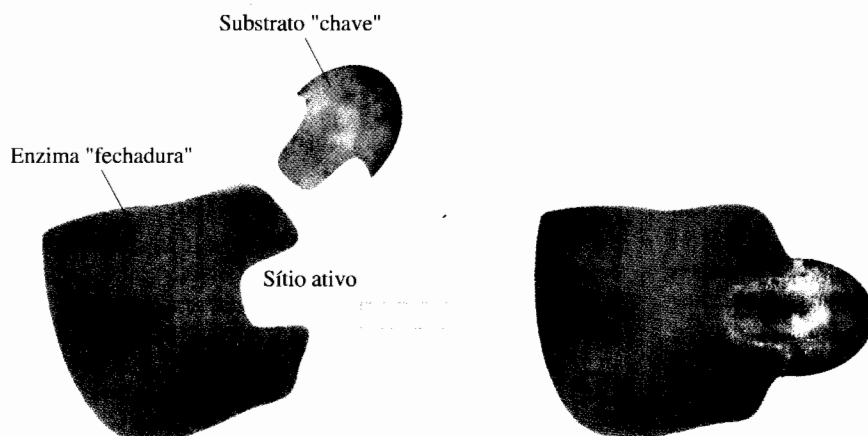



FIGURA 13.34 No modelo de ação enzimática fechadura-chave, o substrato correto é reconhecido por sua capacidade de se ajustar ao sítio ativo como uma chave em uma fechadura. Em um refinamento desse modelo, a enzima muda a sua forma ligeiramente quando a chave entra.

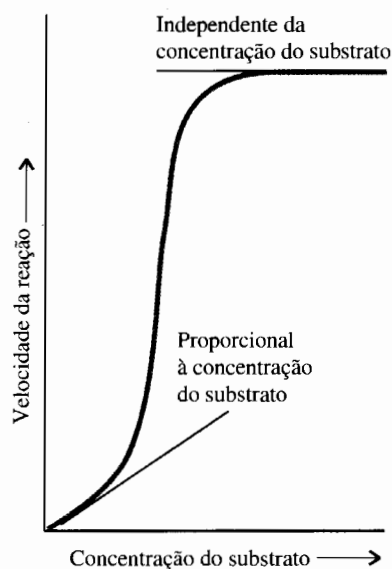



FIGURA 13.35 Gráfico da velocidade de uma reação catalisada por enzima em função da concentração do substrato. Em concentrações baixas, a velocidade é diretamente proporcional à concentração de substrato. Em concentrações altas de substrato, a velocidade é constante, uma vez que as moléculas de enzima estão "saturadas" com substrato.

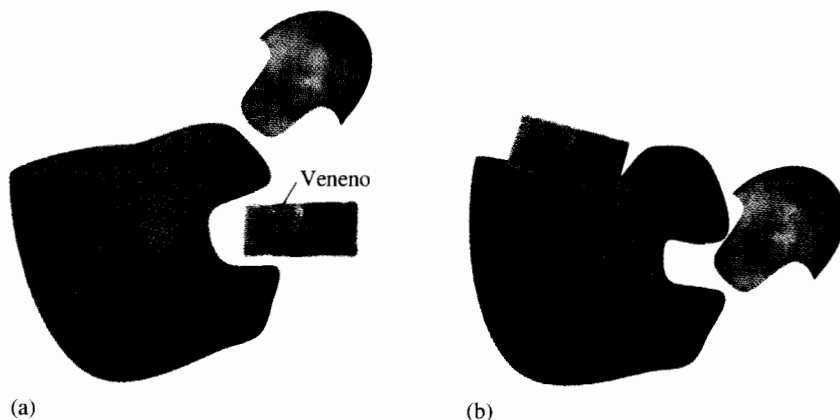



FIGURA 13.36 (a) Um veneno de enzima (representado pelo retângulo verde com pintas) pode agir ligando-se tão fortemente ao sítio ativo que o bloqueia, deixando, deste modo, a enzima fora de ação. (b) Alternativamente, a molécula de veneno pode se ligar a outro local, distorcendo a enzima e seu sítio ativo de tal modo que o substrato não pode mais se ajustar à enzima.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

1 Determinar a ordem de uma reação, sua lei de velocidade e sua constante de velocidade a partir de dados experimentais, Exemplo 13.1 e Autoteste 13.2.

2 Calcular uma concentração, tempo ou constante de velocidade usando a lei de velocidade integrada, Exemplos 13.2, 13.3 e 13.4.

3 Para um processo de primeira ordem, calcular a constante de velocidade, tempo decorrido e quantidade remanescente a partir da meia-vida, Autoteste 13.7 e Exemplo 13.5.

4 Usar a equação de Arrhenius e dependência com a temperatura de uma constante de velocidade para determinar uma energia de ativação, Exemplo 13.6.

5 Usar a energia de ativação para achar a constante de velocidade em uma certa temperatura, Exemplo 13.7.

6 Mostrar como a teoria das colisões e a teoria do complexo ativado explicam a dependência de reações com a temperatura, Seções 13.8 e 13.9.

7 Deduzir uma lei de velocidade a partir de um mecanismo, Exemplo 13.8.

8 Mostrar como a constante de equilíbrio está relacionada às constantes de velocidade direta e inversa das reações elementares contribuindo para a reação global, Seção 13.13.

9 Descrever a ação de catalisadores em termos de um perfil de reação, Seção 13.14.

EXERCÍCIOS

Velocidades de reações

13.1 Complete as afirmações seguintes, relativas à produção de amônia pelo processo Haber, para o qual a reação global é $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$.
(a) A velocidade de decomposição de N_2 é ________ vezes a velocidade de decomposição de H_2.
(b) A velocidade de formação de NH_3 é ________ vezes a velocidade de decomposição de H_2.
(c) A velocidade de formação de NH_3 é ________ vezes a velocidade de decomposição de N_2.

13.2 Complete as afirmações seguintes para a reação $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$.

(a) A velocidade de decomposição de N_2O_5 é ____ vezes a velocidade de formação de O_2.
(b) A velocidade de formação de NO_2 é ____ vezes a velocidade de decomposição de N_2O_5.
(c) A velocidade de formação de NO_2 é _________ vezes a velocidade de formação de O_2.

13.3 (a) A velocidade de formação de oxigênio é $1{,}5 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹·s⁻¹ na reação $2\ O_3(g) \rightarrow 3\ O_2(g)$. Qual é a velocidade de decomposição de ozônio? (b) Qual é a velocidade da reação?

13.4 (a) Na reação $3\ ClO^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq)$ a velocidade de formação de Cl^- é 3,6 mol·L⁻¹· s⁻¹. Qual é a velocidade de reação de ClO^-? (b) Qual é a velocidade da reação?

13.5 (a) A velocidade de formação de íons dicromato é 0,14 mol·L⁻¹·s⁻¹ na reação $2\ CrO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$. Qual é a velocidade de reação dos íons cromiato? (b) Qual é a velocidade da reação?

13.6 (a) No processo Haber para produção industrial de amônia, $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$, a velocidade de produção de amônia foi medida como $2{,}7 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹· s⁻¹. Qual é a velocidade de reação de H_2? (b) Qual é a velocidade da reação?

As leis de velocidade e a ordem de reação

13.7 Expresse as unidades para constantes de velocidade quando as concentrações estão em mols por litro e o tempo está em segundos para (a) reações de ordem zero; (b) reações de primeira ordem; (c) reações de segunda ordem.

13.8 Como pressões parciais são proporcionais às concentrações, leis de velocidade para reações em fase gasosa podem também ser expressas em termos de pressões parciais, por exemplo, como velocidade = $k P_X$ para uma reação de primeira ordem de um gás X. Quais são as unidades para as constantes de velocidade quando as pressões parciais são expressas em Torr e o tempo é expresso em segundos para (a) reações de ordem zero; (b) reações de primeira ordem; (c) reações de segunda ordem?

13.9 O pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, se decompõe por uma reação de primeira ordem. Qual é a velocidade inicial para a decomposição de N_2O_5, quando 2,00 g de N_2O_5 estão confinados em um recipiente de 1,00 L e aquecidos a 65°C (338 K)? Da Tabela 13.1, $k = 5{,}2 \times 10^{-3}$ s⁻¹ a 65°C.

13.10 O etano, C_2H_6, se dissocia em radicais metila a 700°C (973 K) por uma reação de primeira ordem. Se uma amostra de 100 mg de etano é confinada em um recipiente de reação de 250 mL e aquecida a 700°C, qual é a velocidade inicial de dissociação? Da Tabela 13.1, $k = 5{,}5 \times 10^{-4}$ s⁻¹ a 700°C.

13.11 Uma amostra de 0,15 g de H_2 e uma amostra de 0,32 g de I_2 são confinadas em um recipiente de reação de 500 mL e aquecidas a 700 K, onde elas reagem por um processo de segunda ordem (primeira ordem em cada reagente), com $k = 0{,}063$ L·mol⁻¹·s⁻¹. (a) Qual é a velocidade inicial de reação? (b) Por qual fator a velocidade de reação aumentará se a concentração de H_2 presente na mistura for dobrada?

13.12 Uma amostra de 100 mg de NO_2, confinada em um recipiente de reação de 200 mL, é aquecida a 300°C. Nessa temperatura, ele se decompõe por um processo de segunda ordem, com $k = 0{,}54$ L·mol⁻¹·s⁻¹. (a) Qual é a velocidade inicial da reação? (b) Como a velocidade da reação mudará (e por qual fator) se a massa de NO_2 presente no recipiente for aumentada para 200 mg?

13.13 Na reação $CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$, quando apenas a concentração de OH^- foi dobrada, a velocidade dobrou; quando a concentração de CH_3Br foi aumentada por um fator de 1,2, a velocidade aumentou de 1,2. Escreva a lei de velocidade para a reação.

13.14 Na reação $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$, quando apenas a concentração de NO foi dobrada, a velocidade aumentou por um fator 4; quando as concentrações de NO e O_2 foram aumentadas por um fator de 2, a velocidade aumentou por um fator de 8. Qual é a lei de velocidade para a reação?

13.15 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $A(g) + 2\ B(g) \rightarrow$ produto:

Experimento	Concentração inicial, mol·L⁻¹ $[A]_0$	$[B]_0$	Velocidade inicial, mol ·L⁻¹·s⁻¹
1	0,60	0,30	12,6
2	0,20	0,30	1,4
3	0,60	0,10	4,2
4	0,17	0,25	?

(a) Qual é a ordem com respeito a cada reagente e a ordem global da reação? (b) Escreva a lei de velocidade para a reação. (c) Dos dados, determine o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação para o experimento 4.

13.16 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $3\ A_2B(g) + CX_3(g) \rightarrow$ produto:

Experimento	Concentração inicial, mol·L⁻¹ $[A_2B]_0$	$[CX_3]_0$	Velocidade inicial, mol ·L⁻¹·s⁻¹
1	1,72	2,44	0,68
2	3,44	2,44	5,44
3	1,72	0,10	$2{,}8 \times 10^{-2}$
4	2,91	1,33	?

(a) Qual é a ordem com respeito a cada reagente e a ordem global da reação? (b) Escreva a lei de velocidade para a reação. (c) Dos dados, determine o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação para o experimento 4.

13.17 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $2\ ICl(g) + H_2(g) \rightarrow I_2(g) + 2\ HCl(g)$:

Experimento	Concentração inicial, mmol·L⁻¹ $[ICl]_0$	$[H_2]_0$	Velocidade inicial, mol ·L⁻¹·s⁻¹
1	1,5	1,5	$3{,}7 \times 10^{-7}$
2	3,0	1,5	$7{,}4 \times 10^{-7}$
3	3,0	4,5	22×10^{-7}
4	4,7	2,7	?

(a) Escreva a lei de velocidade para a reação. (b) Dos dados, determine o valor da constante de velocidade. (c) Use os dados para predizer a velocidade de reação para o experimento 4.

13.18 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow NO_3(g) + O_2(g)$:

Experimento	Concentração inicial, mmol·L^{-1}		Velocidade inicial, mmol ·L^{-1}·s^{-1}
	$[NO_2]_0$	$[O_3]_0$	
1	0,21	0,70	6,3
2	0,21	1,39	12,5
3	0,38	0,70	11,4
4	0,66	0,18	?

(a) Escreva a lei de velocidade para a reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Dos dados, determine o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação para o experimento 4.

13.19 Os seguintes dados foram obtidos para a reação A + B + C → produtos:

Experimento	Concentração inicial, mmol·L^{-1}			Velocidade inicial, mmol ·L^{-1}·s^{-1}
	$[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	
1	1,25	1,25	1,25	8,7
2	2,50	1,25	1,25	17,4
3	1,25	3,02	1,25	50,8
4	1,25	3,02	3,75	457
5	3,01	1,00	1,15	?

(a) Escreva a lei de velocidade para a reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Dos dados, determine o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação para o experimento 5.

13.20 Para a reação A + 2B + C → produtos, os seguintes dados foram coletados:

Experimento	Concentração inicial, mmol·L^{-1}			Velocidade inicial, mmol ·L^{-1}·s^{-1}
	$[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	
1	2,06	3,05	4,00	3,7
2	0,87	3,05	4,00	0,66
3	0,50	0,50	0,50	0,013
4	1,00	0,50	1,00	0,072
5	1,60	2,00	3,00	?

(a) Escreva a lei de velocidade para a reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Determine o valor da constante de velocidade.

Leis de velocidade integradas

13.21 Determine as constantes de velocidade para as seguintes reações de primeira ordem: (a) A → B, sabendo-se que a concentração de A decresce à metade do seu valor inicial em 1.000 s. (b) A → B, sabendo-se que a concentração de A decresce de 0,33 mol·L^{-1} a 0,14 mol·L^{-1} em 47 s. (c) 2A → B + C, sabendo-se que $[A]_0$ = 0,050 mol·L^{-1} e que após 120 s a concentração de B cresce para 0,015 mol·L^{-1}.

13.22 Determine as constantes de velocidade para as seguintes reações de primeira ordem: (a) 2A → B + C, sabendo-se que a concentração de A decresce para um terço do seu valor inicial em 25 min. (b) 2A → B + C, sabendo-se que $[A]_0$ = 0,020 mol·L^{-1} e que após 1,3 h a concentração de B cresce para 0,0060 mol·L^{-1}. (c) 2A → 3B + C, sabendo-se que $[A]_0$ = 0,050 mol·L^{-1} e que após 7,7 min a concentração de B aumenta para 0,050 mol·L^{-1}.

13.23 O pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, se decompõe por uma cinética de primeira ordem com uma constante de velocidade de 3,7 × 10^{-5} s^{-1} a 298 K. (a) Qual é a meia-vida (em horas) para a decomposição de N_2O_5 a 298 K? (b) Se $[N_2O_5]_0$ = 2,33 × 10^{-2} mol·L^{-1}, qual será a concentração de N_2O_5 após 2,0 h? (c) Quanto tempo (em minutos) passará até que a concentração de N_2O_5 decresça de 2,33 × 10^{-2} mol·L^{-1} para 1,76 × 10^{-2} mol·L^{-1}?

13.24 O pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, se decompõe por uma cinética de primeira ordem com uma constante de velocidade de 0,15 s^{-1} a 353 K. (a) Qual é a meia-vida (em segundos) para a decomposição de N_2O_5 a 353 K? (b) Se $[N_2O_5]_0$ = 2,33 × 10^{-2} mol·L^{-1}, qual será a concentração de N_2O_5 após 2,0 s? (c) Quanto tempo em minutos passará até que a concentração de N_2O_5 decresça de 2,33 × 10^{-2} mol·L^{-1} para 1,76 × 10^{-2} mol·L^{-1}?

13.25 A meia-vida para a decomposição de primeira ordem de A é 200 s. Quanto tempo decorrerá para a concentração de A cair para (a) a metade; (b) um dezesseis avos; (c) um nono da concentração inicial?

13.26 A constante de velocidade de primeira ordem para a fotodissociação de A é 0,173 s^{-1}. Calcule o tempo necessário para a concentração de A cair para (a) um quarto; (b) um trinta e dois avos; (c) um quinto da concentração original.

13.27 O cloreto de sulfurila, SO_2Cl_2, se decompõe por uma cinética de primeira ordem e k = 2,81 × 10^{-3} min^{-1} a uma certa temperatura. (a) Determine a meia-vida para a reação. (b) Determine o tempo necessário para a concentração de uma amostra de SO_2Cl_2 decrescer a 10% de sua concentração inicial. (c) Se uma amostra de 14,0 g de SO_2Cl_2 for selada em um recipiente de reação de 2.500 L e aquecida à temperatura especificada, que massa restará após 1,5 h?

13.28 O etano, C_2H_6, forma radicais $\cdot CH_3$ a 700°C em uma reação de primeira ordem, para a qual k = 1,98 h^{-1}. (a) Qual é a meia-vida da reação? (b) Calcule o tempo necessário para a quantidade de etano cair de 1,15 × 10^{-3} mol para 2,35 × 10^{-4} mol em um recipiente de reação de 500 mL a 700°C. (c) Quanto restará de uma amostra de 6,88 mg de etano em um recipiente de reação de 500 mL a 700°C após 45 min?

13.29 Para a reação de primeira ordem A → 3B + C, quando $[A]_0$ = 0,015 mol·L^{-1}, a concentração de B cresce a 0,020 mol·L^{-1} em 3,0 min. (a) Qual é a constante de velocidade para a reação? (b) Quanto tempo mais será necessário para a concentração de B crescer para 0,040 mol·L^{-1}?

13.30 Na reação de primeira ordem A → 2B, foi observado que, quando a concentração inicial de A era 0,0200 mol·L^{-1}, a concentração de B subiu para 0,0200 mol·L^{-1} em 75 s. Quanto tempo mais seria necessário para ela atingir 0,030 mol·L^{-1}?

13.31 Os dados seguintes foram coletados para a reação 2 N_2O_5(g) → 4 NO_2(g) + O_2(g) a 25°C:

Tempo, s	$[N_2O_5]$, 10^{-3} mol·L^{-1}
0	2,15
4.000	1,88
8.000	1,64
12.000	1,43
16.000	1,25

(a) Coloque em gráfico apropriado os dados, para determinar a ordem da reação. (b) Do gráfico, determine a constante de velocidade.

13.32 Os dados seguintes foram coletados para a reação $C_2H_6(g) \rightarrow 2\ CH_3(g)$ a 700°C:

Tempo, s	$[C_2H_6]$, 10^{-3} mol·L^{-1}
0	1,59
1.000	0,92
2.000	0,53
3.000	0,31
4.000	0,18
5.000	0,10

(a) Coloque em gráfico apropriado os dados, para determinar a ordem da reação. (b) Do gráfico, determine a constante de velocidade.

13.33 Os dados seguintes foram coletados para a reação $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ a 580 K:

Tempo, s	[HI], 10^{-3} mol·L^{-1}
0	1.000
1.000	112
2.000	61
3.000	41
4.000	31

(a) Coloque em gráfico apropriado os dados, para determinar a ordem da reação. (b) Do gráfico, determine a constante de velocidade.

13.34 Os dados seguintes foram coletados para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ a 780 K:

Tempo, s	[HI], 10^{-3} mol·L^{-1}
0	1,00
1	0,43
2	0,27
3	0,20
4	0,16

(a) Coloque em gráfico apropriado os dados, para determinar a ordem da reação. (b) Do gráfico, determine a constante de velocidade.

13.35 A meia-vida para a reação de segunda ordem de uma substância A é 50,5 s quando $[A]_0 = 0,84$ mol·L^{-1}. Calcule o tempo necessário para a concentração de A cair para (a) um dezesseis avos; (b) um quarto; (c) um quinto do valor original.

13.36 Determine a constante de velocidade para as reações de segunda ordem seguintes: (a) $2A \rightarrow B + 2C$, sabendo-se que a concentração de A decresce de $2,5 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} para $1,25 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} em 100 s. (b) $3A \rightarrow C + 2D$, sabendo-se que $[A]_0 = 0,30$ mol·L^{-1} e que a concentração de C atinge 0,010 mol·L^{-1} em 200 s.

13.37 Determine o tempo necessário para cada uma das reações de segunda ordem seguintes ocorrer: (a) $2A \rightarrow B + C$, para a concentração de A cair de 0,10 mol·L^{-1} a 0,080 mol·L^{-1}, sabendo-se que $k = 0,010$ L mol^{-1}·min^{-1}; (b) $A \rightarrow 2B + C$, quando $[A]_0 = 0,45$ mol·L^{-1}, para a concentração de B aumentar para 0,45 mol·L^{-1}, sabendo-se que $k = 0,0045$ L mol^{-1}·min^{-1}.

13.38 A constante de velocidade de segunda ordem para a decomposição de NO_2 (em NO e O_2) a 573 K é 0,54 L mol^{-1} s^{-1}. Calcule o tempo para uma concentração inicial de 0,20 mol·L^{-1} de NO_2 cair para (a) metade; (b) um dezesseis avos; (c) um nono da concentração inicial.

O efeito da temperatura

13.39 (a) Calcule a energia de ativação para a conversão de ciclopropano a propeno a partir de um gráfico de Arrhenius dos dados seguintes.

T, K	*k*, s^{-1}
750	$1,8 \times 10^{-4}$
800	$2,7 \times 10^{-3}$
850	$3,0 \times 10^{-2}$
900	0,26

(b) Qual é o valor da constante de velocidade a 600°C?

13.40 (a) Determine a energia de ativação para $C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$ a partir de um gráfico de Arrhenius dos dados seguintes.

T, K	*k*, s^{-1}
660	$7,2 \times 10^{-4}$
680	$2,2 \times 10^{-3}$
720	$1,7 \times 10^{-2}$
760	0,11

(b) Qual é o valor da constante de velocidade a 400°C ?

13.41 A constante de velocidade da reação de primeira ordem $2\ N_2O(g) \rightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$ é 0,38 s^{-1} a 1.000 K e 0,87 s^{-1} a 1.030 K. Calcule a energia de ativação da reação.

13.42 A constante de velocidade da reação de segunda ordem $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ é $2,4 \times 10^{-6}$ L·mol^{-1}·s^{-1} a 575 K e $6,0 \times 10^{-5}$ L·mol^{-1}·s^{-1} a 630 K. Calcule a energia de ativação da reação.

13.43 A constante de velocidade da reação $O(g) + N_2(g) \rightarrow NO(g) + N(g)$, que ocorre na estratosfera, é $9,7 \times 10^{10}$ L·mol^{-1}·s^{-1} a 800°C. A energia de ativação da reação é 315 kJ·mol^{-1}. Determine a constante de velocidade a 700°C.

13.44 A constante de velocidade da reação entre CO_2 e OH^- em solução aquosa para dar o íon HCO_3^- é $1,5 \times 10^{10}$ L·mol^{-1}·s^{-1} a 25°C. Determine a constante de velocidade à temperatura do sangue (37°C), sendo que a energia de ativação da reação é 38 kJ·mol^{-1}.

13.45 A constante de velocidade para a decomposição de N_2O_5 a 45°C é $k = 5,1 \times 10^{-4}$ s^{-1}. A partir da Tabela 13.2, a energia de ativação para a reação é 103 kJ·mol^{-1}. Determine o valor da constante de velocidade a 50°C.

13.46 O etano, C_2H_6, se dissocia em radicais metila a 700°C com constante de velocidade $k = 5,5 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Determine a constante de velocidade a 800°C, sendo que a energia de ativação da reação é 384 kJ·mol^{-1}.

Mecanismos de reação

13.47 Escreva a reação global para o mecanismo proposto e identifique os intermediários de reação.

***Passo* 1** $ICl + H_2 \rightarrow HI + HCl$
***Passo* 2** $HI + ICl \rightarrow HCl + I_2$

13.48 Escreva a reação global para o mecanismo proposto e identifique os intermediários de reação.

***Passo* 1** $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl$
***Passo* 2** $Cl + CO \rightarrow COCl$
***Passo* 3** $COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl$

13.49 O mecanismo seguinte foi proposto para a reação entre óxido nítrico e bromo:
***Passo* 1** $NO + Br_2 \rightarrow NOBr_2$ (lenta)
***Passo* 2** $NOBr_2 + NO \rightarrow 2\ NOBr$ (rápida)
Escreva a lei de velocidade sugerida por esse mecanismo.

13.50 O mecanismo seguinte foi proposto para a reação entre cloro e clorofórmio, $CHCl_3$:
***Passo* 1** $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl$ e sua inversa, $2\ Cl \rightarrow Cl_2$ (ambas rápidas, equilíbrio)
***Passo* 2** $CHCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3 + HCl$ (lenta)
***Passo* 3** $CCl_3 + Cl \rightarrow CCl_4$ (rápida)
Escreva a lei de velocidade sugerida por esse mecanismo.

13.51 Crê-se que a produção de fosgênio, $COCl_2$, de monóxido de carbono e cloro, ocorre pelo seguinte mecanismo:
***Passo* 1** $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl$ e sua inversa, $2\ Cl \rightarrow Cl_2$ (ambas rápidas, equilíbrio)
***Passo* 2** $Cl + CO \rightarrow COCl$, e sua inversa, $COCl \rightarrow CO + Cl$ (ambas rápidas, equilíbrio)
***Passo* 3** $COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl$ (lenta)
Escreva a lei de velocidade sugerida por esse mecanismo.

13.52 O mecanismo proposto para a oxidação do íon iodeto pelo íon hipoclorito em solução aquosa é:
***Passo* 1** $ClO^- + H_2O \rightarrow HClO + OH^-$, e sua inversa, $HClO + OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O$ (ambas rápidas, equilíbrio)
***Passo* 2** $I^- + HClO \rightarrow HIO + Cl^-$ (lenta)
***Passo* 3** $HIO + OH^- \rightarrow IO^- + H_2O$ (rápida)
Escreva a lei de velocidade sugerida por este mecanismo.

13.53 Foram propostos três mecanismos para a reação $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$:
(a) ***Passo* 1** $NO_2 + CO \rightarrow CO_2 + NO$
(b) ***Passo* 1** $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$ (lenta)
***Passo* 2** $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (rápida)
(c) ***Passo* 1** $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$, e sua inversa (ambas rápidas, equilíbrio)
***Passo* 2** $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (lenta)
Qual mecanismo concorda com a lei de velocidade seguinte: Velocidade = $k[NO_2]^2$? Explique o seu raciocínio.

13.54 Quando a velocidade da reação $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ foi estudada, descobriu-se que a velocidade dobrava quando somente a concentração de O_2 era dobrada, mas ela quadruplicava quando somente a concentração de NO era dobrada. Qual dos mecanismos seguintes está de acordo com essas observações? Explique o seu raciocínio.
(a) ***Passo* 1** $NO + O_2 \rightarrow NO_3$, e sua inversa (ambas rápidas, equilíbrio)
***Passo* 2** $NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2$ (lenta)
(b) ***Passo* 1** $2\ NO \rightarrow N_2O_2$ (lenta)
***Passo* 2** $O_2 + N_2O_2 \rightarrow N_2O_4$ (rápida)
***Passo* 3** $N_2O_4 \rightarrow 2\ NO_2$ (rápida)

Velocidades e equilíbrio

13.55 Explique por que as afirmações seguintes sobre reações elementares estão erradas. (a) No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais. (b) Para uma reação com uma constante de equilíbrio muito grande, a constante de velocidade da reação inversa é muito maior do que a constante de velocidade da reação direta.

13.56 Explique por que as afirmações seguintes sobre reações elementares estão erradas. (a) A constante de equilíbrio para uma reação é igual à razão das velocidades direta e inversa. (b) Para um processo exotérmico, as velocidades das reações direta e inversa são afetadas do mesmo modo por um aumento da temperatura.

13.57 Para a reação reversível e em uma etapa $2\ A \rightarrow B + C$, a constante de velocidade para a reação direta é 256 $L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$ e a constante de velocidade para a reação inversa é 392 $L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$. A energia de ativação para a reação direta é 39,7 $kJ\cdot mol^{-1}$ e para a inversa, 25,4 $kJ\cdot mol^{-1}$.
(a) Qual é a constante de equilíbrio da reação?
(b) A reação é exotérmica ou endotérmica?
(c) Qual será o efeito de um aumento da temperatura nas constantes de velocidade e de equilíbrio?

13.58 Para a reação reversível e em uma etapa $A + B \rightarrow C + D$, a constante de velocidade direta é 36,4 $L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$ e a constante de velocidade para a reação inversa é 24,3 $L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$. A energia de ativação para a reação direta foi determinada como 33,8 $kJ\cdot mol^{-1}$ e para a reação inversa, 45,4 $kJ\cdot mol^{-1}$. (a) Qual é a constante de equilíbrio para a reação? (b) A reação é exotérmica ou endotérmica? (c) Qual será o efeito de um aumento da temperatura nas constantes de velocidade e de equilíbrio?

A catálise

13.59 A presença de um catalisador fornece uma via de reação na qual a energia de ativação de uma certa reação é reduzida de 100 $kJ\cdot mol^{-1}$ para 50 $kJ\cdot mol^{-1}$. Por qual fator a velocidade da reação aumenta a 400 K, sendo todos os outros fatores iguais?

13.60 A presença de um catalisador fornece uma via de reação na qual a energia de ativação de uma certa reação é reduzida de 88 $kJ\cdot mol^{-1}$ para 62 $kJ\cdot mol^{-1}$. Por qual fator a velocidade da reação aumenta a 300 K, sendo todos os outros fatores iguais?

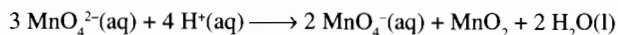
13.61 Uma velocidade de reação aumenta por um fator 1.000 na presença de um catalisador a 25°C. A energia de ativação da trajetória inicial é 98 $kJ\cdot mol^{-1}$. Qual é a energia de ativação da nova trajetória, sendo todos os outros fatores iguais?

13.62 Uma velocidade de reação aumenta por um fator 500 na presença de um catalisador a 37°C. A energia de ativação da trajetória inicial é 106 $kJ\cdot mol^{-1}$. Qual é a energia de ativação da nova trajetória, sendo todos os outros fatores iguais?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

13.63 (a) NO_2 se decompõe à velocidade de $6,5 \times 10^{-3}$ $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$ pela reação $2\ NO_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$. Determine a velocidade de formação de O_2. (b) Qual é a velocidade da reação?

13.64 (a) Íons manganato, MnO_4^{2-}, reagem com velocidade de 2,0 $mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$ em solução ácida para formar íons permanganato e óxido de manganês(IV):

$$3\ MnO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ MnO_4^-(aq) + MnO_2 + 2\ H_2O(l)$$

Qual é a velocidade de formação de íons permanganato? Qual é a velocidade de reação de $H^+(aq)$? (b) Qual é a velocidade da reação?

13.65 Quando a concentração de 2-bromo-2-metilpropano, C_4H_9Br, é dobrada, a velocidade da reação

$$C_4H_9Br(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_4H_9OH(aq) + Br^-(aq)$$

aumenta por um fator 2. Quando as concentrações de C_4H_9Br e OH^- são dobradas, a velocidade cresce do mesmo modo, isto é, por um fator 2. Quais são as ordens dos reagentes e a ordem global da reação?

13.66 Os seguintes dados foram coletados para a reação $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ a 308 K:

Tempo, 10^3 s	$[N_2O_5]$, mmol·L^{-1}
0	2,57
4,0	1,50
8,0	0,87
12,0	0,51
16,0	0,30

(a) Coloque em gráfico a concentração de N_2O_5 em função do tempo. (b) Estime a velocidade de decomposição de N_2O_5 a cada tempo. (c) Coloque as concentrações de NO_2 e O_2 em função do tempo no mesmo gráfico usado em (a).

13.67 A lei de velocidade para a reação $H_2SeO_3(aq) + 6\ I^-(aq) + 4\ H^+(aq) \rightarrow Se(s) + 2\ I_3^-(aq) + 3\ H_2O(l)$ é velocidade = $k\,[H_2SeO_3][I^-]^3[H^+]^2$ com $k = 5{,}0 \times 10^5$ L^5·mol^{-5}·s^{-1}. Qual é a velocidade inicial de reação quando $[H_2SeO_3]_0 = [I^-]_0 = 0{,}020$ mol·L^{-1} e $[H^+]_0 = 0{,}010$ mol·L^{-1}?

13.68 A decomposição de peróxido de hidrogênio, $2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$, segue uma cinética de primeira ordem com respeito a H_2O_2, e tem $k = 0{,}0410$ min^{-1}. (a) Se a concentração inicial de H_2O_2 é 0,20 mol·L^{-1}, qual será sua concentração após 10 min? (b) Quanto tempo levará para a concentração de H_2O_2 cair de 0,50 mol·L^{-1} para 0,10 mol·L^{-1}? (c) Quanto tempo é necessário para a concentração de H_2O_2 decrescer de um quarto? (d) Calcule o tempo necessário para a concentração de H_2O_2 decrescer de 75%.

13.69 (a) Para a reação de segunda ordem A → B + C, a concentração da espécie A cai de 0,040 mol·L^{-1} para 0,0050 mol·L^{-1} em 12 h. Qual é a constante de velocidade da reação? (b) Na reação de segunda ordem $CX_2 \rightarrow C + 2\ X$, a concentração de X cresce para 0,070 mol·L^{-1} em 15 min quando $[CX_2]_0 = 0{,}040$ mol·L^{-1}. Qual é a constante de velocidade para a decomposição de CX_2?

13.70 A meia-vida para a decomposição (de primeira ordem) de azometano, $CH_3N{=}NCH_3$, na reação $CH_3N{=}NCH_3(g) \rightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$ é 1,02 s a 300°C. Uma amostra de 45,0 mg de azometano é colocada em um recipiente de reação de 300 mL e aquecida a 300°C. (a) Que massa (em miligramas) de azometano resta após 10 s? (b) Determine a pressão parcial exercida pelo $N_2(g)$ no recipiente de reação após 3,0 s.

13.71 O mecanismo da reação A → B consiste de duas etapas, envolvendo a formação de um intermediário de reação (representado por uma depressão na curva). No global, a reação é exotérmica. (a) Trace o perfil de reação, rotulando as energias de ativação para cada etapa e a entalpia total de reação. (b) Indique, no mesmo diagrama, o efeito de um catalisador na primeira etapa da reação.

13.72 Uma reação exotérmica para a qual $\Delta H_r = -200$ kJ mol^{-1} tem uma energia de ativação de 100 kJ·mol^{-1}. Estime a energia de ativação para a reação inversa. Para as estimativas, entalpias de reação podem ser tratadas como energias.

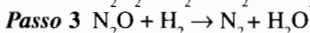
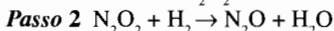
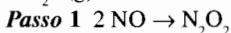
13.73 Todos os processos de decaimento radioativo seguem cinéticas de primeira ordem. A meia-vida do isótopo radioativo trítio, ^{3}H ou T, é 12,3 anos. Quanto restará de uma amostra de 1,0 mg de trítio após 5,2 anos?

13.74 Qual dos seguintes gráficos será linear? (a) [A] em função do tempo de reação para uma reação de primeira ordem em A; (b) [A] em função do tempo para uma reação de ordem zero em A; (c) ln[A] em função do tempo para uma reação de primeira ordem em A; (d) 1/[A] em função do tempo para uma reação de segunda ordem em A; (e) ln k *versus* a temperatura; (f) velocidade inicial em função de [A] para uma reação de primeira ordem em A.

13.75 A lei de velocidade da reação $2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$ é velocidade = $k\,[NO]^2[H_2]$, e o mecanismo proposto é

Passo 1 $2\ NO \rightarrow N_2O_2$

Passo 2 $N_2O_2 + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$

Passo 3 $N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

(a) Qual etapa no mecanismo tem possibilidade de ser determinante da velocidade? Explique a sua resposta. (b) Esboce um perfil da reação para a reação global (exotérmica). Indique no gráfico as energias de ativação para cada etapa e a entalpia global da reação.

13.76 (a) Calcule a energia de ativação para a hidrólise ácida da sacarose de um gráfico de Arrhenius dos dados seguintes.

Temperatura, °C	k, L·mol^{-1}·s^{-1}
24	$4{,}8 \times 10^{-3}$
28	$7{,}8 \times 10^{-3}$
32	13×10^{-3}
36	20×10^{-3}
40	32×10^{-3}

(b) Calcule a constante de velocidade a 37°C (temperatura corporal).

13.77 (a) Calcule a energia de ativação para a reação entre brometo de etila, C_2H_5Br, e íons hidróxido em água a partir de um gráfico de Arrhenius dos dados seguintes.

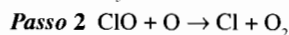
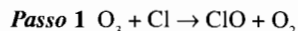
Temperatura, °C	k, L·mol^{-1}·s^{-1}
24	$1{,}3 \times 10^{-3}$
28	$2{,}0 \times 10^{-3}$
32	$3{,}0 \times 10^{-3}$
36	$4{,}4 \times 10^{-3}$
40	$6{,}4 \times 10^{-3}$

(b) Calcule a constante de velocidade a 25°C.

13.78 O leite cru azeda em aproximadamente 4 h a 28°C, mas ao redor de 48 h no refrigerador a 5°C. Qual é a energia de ativação para o azedamento do leite?

13.79 O mecanismo seguinte foi proposto para explicar a contribuição dos clorofluorcarbonetos na destruição da camada de ozônio.

Passo 1 $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$

Passo 2 $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$

(a) Qual é o intermediário de reação e qual é o catalisador? (b) Identifique os radicais no mecanismo. (c) Identifique as etapas

como iniciação, propagação e terminação. (d) Escreva uma etapa terminadora de cadeia para a reação.

13.80 Quando uma mistura de hidrogênio e cloro em relação molar 1:1 é exposta à luz solar, a reação $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$ ocorre explosivamente. O mecanismo da reação em cadeia imaginado é:

Passo 1 $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl$, uma etapa iniciadora de cadeia causada pela luz
Passo 2 Uma etapa de propagação de cadeia que resulta na formação de um átomo de hidrogênio
Passo 3 Uma etapa de propagação de cadeia na qual o átomo de hidrogênio reage com Cl_2
Passos 4, 5, 6 Três etapas de terminação de cadeia que ocorrem entre dois radicais

Escreva as equações para as reações elementares nas etapas 2 a 6.

13.81 A 328 K, a pressão total na decomposição de pentóxido de dinitrogênio a NO_2 e O_2 variou com o tempo como mostrado nos dados seguintes. Use os dados para achar a velocidade em $mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ a cada tempo. Determine a ordem e a constante de velocidade k da reação.

Tempo, min	Pressão, kPa
0	27,3
5	43,7
10	53,6
15	59,4
20	63,0
30	66,3

13.82 O decaimento radioativo de carbono-14 é de primeira ordem e sua meia-vida é de 5.800 anos. Enquanto uma planta ou um animal estão vivos, eles têm uma proporção constante de carbono-14 (em relação ao carbono-12) em sua composição. Quando o organismo morre, a proporção de carbono-14 decresce como resultado do decaimento radioativo e a idade do organismo pode ser determinada se a proporção de carbono-14 remanescente for medida. Se a proporção de carbono-14 em um pedaço de madeira antiga for determinada como sendo um quarto daquela em árvores vivas, qual é a idade da amostra?

13.83 A meia-vida de uma substância tomando parte na reação de terceira ordem A $\rightarrow$ produtos é inversamente proporcional ao quadrado da concentração inicial de A. Como pode ser usada essa meia-vida para predizer o tempo necessário para a concentração cair para (a) a metade; (b) um quarto; (c) um dezesseis avos do valor inicial?

13.84 As reações de muitos haletos de alquila com íon hidróxido são de segunda ordem global, sendo de primeira ordem em haleto de alquila e de primeira ordem em hidróxido. Em solução aquosa, a velocidade de reação de CH_3Br com OH^- para dar CH_3OH e Br^- tem uma constante de velocidade de $2{,}8 \times 10^{-4}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, enquanto que a reação de C_2H_5Br com OH^-, para dar C_2H_5OH e Br^- tem $k = 8{,}8 \times 10^{-5}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. A reação correspondente entre $(CH_3)_3CBr$ e OH^-, no entanto, mostra uma dependência de primeira ordem na concentração de $(CH_3)_3CBr$ mas não depende de OH^- em concentrações baixas. Usando o seu conhecimento de estrutura molecular e propriedades, sugira um mecanismo que explique esses resultados.

13.85 A velocidade de uma reação de primeira ordem cai à medida que o reagente é gasto. No entanto, para algumas reações de primeira ordem, enquanto o sistema não é perturbado, a concentração cai a um determinado valor e então fica constante naquele valor. Explique porque a concentração não cai a zero.

13.86 Suponha que um poluente está entrando no ambiente com uma velocidade constante R e que, uma vez lá, sua concentração caia por uma reação de primeira ordem. Obtenha uma expressão para (a) a concentração de estado estacionário do poluente em termos de R e (b) a meia-vida da espécie poluente quando $R = 0$.

13.87 A reação de metano, CH_4, com cloro gasoso ocorre por um mecanismo semelhante ao descrito no Exercício 13.80. Escreva o mecanismo. (a) Identifique as etapas de iniciação, propagação e terminação. (b) Quais produtos são esperados a partir do mecanismo?

13.88 Considere a reação de equilíbrio $A + B \rightleftharpoons C + D$. (a) Se a constante de velocidade da reação direta à temperatura T_1 é k_1 e a da reação inversa é k_1', qual é a constante de equilíbrio para a reação? (b) Em uma temperatura T_2, as constantes de velocidade correspondentes são k_2 e k_2'. Escreva a expressão de Arrhenius relacionando k_1 a k_1' e k_2 a k_2'. (c) A partir das relações em (b), mostre que o efeito da temperatura na velocidade da reação (a cinética da reação) é consistente com o efeito da temperatura na termodinâmica da reação (ver a equação de van't Hoff no Capítulo 9). (d) Como as energias de ativação das reações direta e inversa em um processo de equilíbrio estão relacionadas às quantidades termodinâmicas associadas à reação?

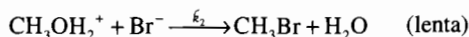
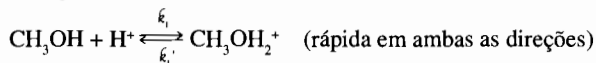
13.89 A partir dos dados da Tabela 13.1, calcule a entalpia-padrão e variação de entropia da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$.

13.90 (a) A partir dos dados da Tabela 13.1 e do Apêndice 2 A, estime a constante de velocidade para a conversão de propeno a ciclopropano a 773 K. (b) Esperamos que a velocidade da reação seja menor em temperaturas mais baixas. Qual será mais diminuída pela redução da temperatura de reação para 500 K, a constante de velocidade para a conversão de propeno a ciclopropano ou a constante de velocidade para a conversão de ciclopropano a propeno?

13.91 Reações nas quais reações em fase líquida ou gasosa são catalisadas por catalisadores sólidos (catálise heterogênea) freqüentemente apresentam cinéticas que são de ordem zero na espécie reagente. Explique como isso pode ser assim.

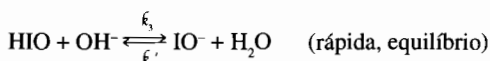
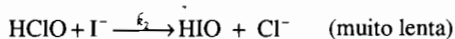
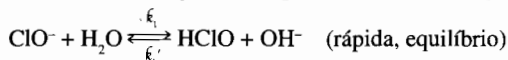
13.92 As aproximações do pré-equilíbrio e do estado estacionário são duas aproximações diferentes para derivar uma lei de velocidade a partir de um mecanismo proposto. (a) Para o mecanismo seguinte, determine a lei de velocidade pela aproximação do estado estacionário. (b) Sob quais condições os dois métodos dão a mesma resposta? (c) No que a lei de velocidade se transformará a altas concentrações de Br^-?

$$CH_3OH + H^+ \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3OH_2^+ \quad \text{(rápida em ambas as direções)}$$

$$CH_3OH_2^+ + Br^- \xrightarrow{k_2} CH_3Br + H_2O \quad \text{(lenta)}$$

13.93 (a) Qual é a reação global para o mecanismo seguinte?

$$ClO^- + H_2O \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HClO + OH^- \quad \text{(rápida, equilíbrio)}$$

$$HClO + I^- \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^- \quad \text{(muito lenta)}$$

$$HIO + OH^- \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} IO^- + H_2O \quad \text{(rápida, equilíbrio)}$$

(b) Escreva a lei de velocidade baseada nesse mecanismo. (c) A velocidade da reação irá depender do pH da solução? (d) Como a lei

de velocidade iria diferir se as reações fossem feitas em um solvente orgânico?

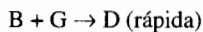
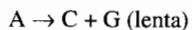
13.94 A reação entre A e B tem dois caminhos possíveis, que levam a diferentes produtos.

$$A + B \rightarrow C + D \quad (1)$$

$$A + B \rightarrow E + F \quad (2)$$

A reação (1) ocorre por um mecanismo no qual em primeiro lugar A se fragmenta em C e G. Mecanismo para a reação (1):

$$A \rightarrow C + G \text{ (lenta)}$$

$$B + G \rightarrow D \text{ (rápida)}$$

A reação (2) ocorre por uma combinação direta de A e B, tendo uma lei de velocidade de segunda ordem. (a) O que pode ser feito experimentalmente para favorecer a reação (2) com relação à reação (1)? (b) Escreva uma expressão para a velocidade de desaparecimento de A. (c) A reação foi feita sob dois conjuntos de condições e amostrada ao fim de 1,00 h. Para o experimento 1, as concentrações de A e B eram ambas 0,100 $mol \cdot L^{-1}$, enquanto que, no experimento 2, a concentração inicial de A era 0,100 $mol \cdot L^{-1}$ e a de B era 0,050 $mol \cdot L^{-1}$. No experimento 1, a análise da solução de reação após 1,00 h indicou a presença de C com uma concentração de 0,0045 $mol \cdot L^{-1}$ e E com uma concentração de 0,0015 $mol \cdot L^{-1}$. Para o experimento 2, a concentração de C após uma hora foi 0,0045 $mol \cdot L^{-1}$ e a de E foi 0,00050 $mol \cdot L^{-1}$. Quais são as constantes de velocidade para a reação (1) e para a reação (2)?

APÊNDICE 1 Símbolos, Unidades e Técnicas Matemáticas

1A Símbolos

Para cada quantidade física, é dado um símbolo que está em itálico ou em letra grega. A Tabela 1 lista a maioria dos símbolos usados neste texto e suas unidades (ver também Apêndice 1B). Os símbolos podem ser modificados por subscritos anexados, como mostrado na Tabela 2. As constantes fundamentais não estão incluídas nas listas mas podem ser encontradas na contracapa do livro.

TABELA 1 Símbolos e unidades para quantidades físicas

Símbolo	Quantidade física	Unidades SI*
α (alfa)	polarizabilidade	$C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$
δ (delta)	deslocamento químico	–
λ (lambda)	comprimento de onda	m
μ (mi)	momento dipolar	C·m
ν (ni)	freqüência	Hz
Π (pi)	pressão osmótica	Pa
χ (chi)	eletronegatividade	–
ψ (psi)	função de onda	$m^{-3/2}$
θ (teta)	colatitude	grau, rad
ϕ (fi)	azimute	grau, rad
γ (gama)	tensão superficial	$N \cdot m^{-1}$
σ (sigma)	seção transversal	m^2
a	atividade	–
	constante de van der Waals	$L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$
	parâmetro de cela unitária	m
A	área	m^2
	número de massa	–
	constante de Madelung	–
b	constante de van der Waals	$L \cdot mol^{-1}$
B	segundo coeficiente virial	$L \cdot mol^{-1}$
C	capacidade calorífica	$J \cdot K^{-1}$
	terceiro coeficiente virial	$L^2 \cdot mol^{-2}$
d	densidade	$kg \cdot m^{-3}$ ($g \cdot cm^{-3}$)
	comprimento da diagonal	m
E	energia	J
	potencial do eletrodo	V
	potencial da célula	V
E_a	energia de ativação	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
$E_{ligação}$	energia de ligação nuclear	J
E_{ae}	afinidade eletrônica	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
E_K	energia cinética	J
F	força	N
G	energia livre de Gibbs	J
h	altura	m
H	entalpia	J
I	energia de ionização	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
	corrente elétrica	A ($C \cdot s^{-1}$)
k	constante de velocidade	(depende da ordem)
	constante de decaimento	s^{-1}
k_b	constante do ponto de ebulição	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
k_f	constante do ponto de congelamento	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
k_H	constante de lei de Henry	$atm \cdot kg \cdot mol^{-1}$

(continua)

TABELA 1 Símbolos e unidades para quantidades físicas

Símbolo	Quantidade física	Unidades SI*
K	constante de equilíbrio	–
K_a	constante de acidez	–
K_b	constante de basicidade	–
K_f	constante de formação	–
K_M	constante de Michaelis	–
K_{ps}	produto de solubilidade	–
K_w	constante de autoprotólise da água	–
l, L	comprimento	m
m	massa	kg
	molalidade	$mol \cdot kg^{-1}$ (m)
M	massa molar	$kg \cdot mol^{-1}$ ($g \cdot mol^{-1}$)
$\mathcal{M}$	molaridade	$mol \cdot L^{-1}$ (M)
N	número de entidades	–
n	quantidade	mol
p	momentum linear	$kg \cdot m \cdot s^{-1}$
P	pressão	Pa
P_X	pressão parcial	Pa
q	calor	J
	carga elétrica	C
Q	quociente da reação	–
	efetividade biológica relativa	–
r	raio	m
R	função de onda radial	$m^{-3/2}$
S	entropia	$J \cdot K^{-1}$
	solubilidade molar	$mol \cdot L^{-1}$
s	solubilidade molar adimensional	–
t	tempo	s
$t_{1/2}$	meia-vida	s
T	temperatura absoluta	K
U	energia interna	J
v	velocidade	$m \cdot s^{-1}$
V	volume	m^3 (L)
$\mathcal{V}$	energia potencial	J
w	trabalho	J
x	fração molar	–
[X]	concentração molar	$mol \cdot L^{-1}$
Y	função de onda angular	–
Z	fator de compressão	–
	número atômico	–

* As unidades dentro das parênteses são formas comumente encontradas

TABELA 2 Subscritos para símbolos

Subscrito	Significado	Exemplo (unidades)
a	ácido	constante de acidez, K_a
b	base	constante de basicidade, K_b
B	ligação	entalpia de ligação, ΔH_B ($kJ \cdot mol^{-1}$)
c	concentração	constante de equilíbrio, K_c
	combustão	entalpia de combustão, ΔH_c ($kJ \cdot mol^{-1}$)
	crít‹ko	T_c (K)
e	não-expansão (extra)	trabalho elétrico, w_e(J)
f	formação	entalpia de formação, ΔH_f ($kJ \cdot mol^{-1}$)
		constante de formação, K_f
fus	fusão	entalpia de fusão, ΔH_{fus} ($kJ \cdot mol^{-1}$)

(continua)

TABELA 2 Subscritos para símbolos *(continuação)*

Subscrito	Significado	Exemplo (unidades)
In	indicador	constante de indicador, K_{In}
J	substância	pressão parcial, P_J (bar, atm)
L	rede	entalpia de rede, ΔH_L ($kJ \cdot mol^{-1}$)
m	molar	volume molar, $V_m = V/n$ ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
mix	mistura	entalpia de mistura, ΔH_{mix} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
P	pressão constante	capacidade calorífica a pressão constante, C_P ($J \cdot K^{-1}$)
ps	produto de solubilidade	produto de solubilidade, K_{ps}
r	reação	entalpia de reação, ΔH_r ($kJ \cdot mol^{-1}$)
rev	reversível	transferência de calor reversível, q_{rev} (J)
s	específico	capacidade calorífica específica, $C_s = C/m$ ($J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$)
sol	solução	entalpia de solução, ΔH_{sol} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
sub	sublimação	entalpia de sublimação, ΔH_{sub} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
tot	total	variação total de entropia, ΔS_{tot} ($J \cdot K^{-1}$)
V	volume constante	capacidade calorífica a volume constante, C_V ($J \cdot K^{-1}$)
vap	vaporização	entalpia de vaporização, ΔH_{vap} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
viz	vizinhanças	variação de entropia das vizinhanças, ΔS_{viz} ($J \cdot K^{-1}$)
w	água	constante de autoprotólise da água, K_w
X	substância	pressão parcial; P_X (bar, atm)

1B Unidades e conversão de unidades

Cada quantidade física é apresentada como um múltiplo de uma unidade definida:

Quantidade física = valor numérico × unidade

Por exemplo, um comprimento pode ser expresso como um múltiplo de uma unidade de comprimento, o metro, m; então escrevemos l = 2,0 m se o comprimento é o produto de 2,0 (o múltiplo) vezes a unidade. Todas as unidades são representadas por letras romanas, tais como m para metro e s para segundo, que as distinguem de outras quantidades físicas a que elas se referem.

O Sistema Internacional (SI), que é um desenvolvimento do sistema métrico, é um conjunto de unidades e regras aceitos internacionalmente para sua manipulação. Define sete **unidades básicas,** em termos das quais as quantidades físicas podem ser expressas:

metro, m O metro, a unidade de comprimento, é o comprimento do caminho percorrido pela luz durante um intervalo de tempo de 1/299 792 458 de um segundo.

quilograma, kg O quilograma, a unidade de massa, é a massa de um cilindro-padrão mantido em um laboratório na França.

segundo, s O segundo, a unidade de tempo, é 9 192 631 770 períodos de uma certa transição espectroscópica em um átomo de césio-133.

ampère, A O ampère, a unidade de corrente elétrica, é definida em termos da força exercida entre dois fios paralelos que carregam a corrente.

kelvin, K O kelvin, a unidade de temperatura, é 1/273,16 da temperatura absoluta do ponto triplo da água.

mol O mol, a unidade química de quantidade, é a quantidade de substância que contém tantas entidades especificadas como quantos átomos em exatamente 12 g de carbono-12

candela, cd A candela, a unidade de intensidade luminosa, é definida em termos de uma fonte cuidadosamente especificada. Não usamos candela neste livro.

Qualquer unidade pode ser modificada por um dos prefixos dados na Tabela 3, que representa uma multiplicação ou divisão por uma potência de 10 da unidade. Então, 1 mm = 10^{-3} e 1 MK = 10^6 K.

TABELA 3 Prefixos SI típicos

prefixo:	deca	quilo	mega	giga	tera		
símbolo:	da	k	M	G	T		
fator:	10	10^3	10^6	10^9	10^{12}		
prefixo:	deci	centi	mili	micro	nano	pico	femto
símbolo:	d	c	m	μ (mu)	n	p	f
fator:	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-15}

Unidades derivadas são múltiplos das unidades básicas e são usadas para expressar as quantidades físicas constituídas a partir das quantidades físicas básicas observadas. Por exemplo, o volume, o produto de três comprimentos, é expresso em termos de um produto da unidade básica metro para cada comprimento; portanto, a unidade derivada de volume é o (metro)^3, representado por m^3. Similarmente, a densidade, a massa de uma amostra dividida por seu volume, é expressa em termos da unidade básica para massa dividida pela unidade derivada de volume, ou seja, quilograma/(metro)^3, representado por kg/m^3, ou equivalentemente, kg·m^{-3}. A convenção SI é que uma potência, tal como o 3 em cm^3, refira-se à unidade e seu multiplicado. Isto é, cm^3 deveria ser interpretado como (cm)^3. Muitas das unidades derivadas têm seu próprio símbolo, tal como o joule, J, para a combinação kg·m^2·s^{-2}. A Tabela 4 lista algumas das unidades derivadas.

TABELA 4 Unidades derivadas com nomes especiais

Quantidade física	Nome da unidade	Símbolo	Definição
volume	litro	L	dm^3
freqüência	hertz	Hz	s^{-1}
força	newton	N	kg·m·s^{-2}
pressão	pascal	Pa	N·m^{-2}, kg·m^{-1}·s^{-2}
energia	joule	J	N·m, kg·m^2·s^{-2}
potência	watt	W	J·s^{-1}
carga elétrica	coulomb	C	A·s
potencial elétrico	volt	V	J·C^{-1}
dose absorvida	gray	Gy	J·kg^{-1}
dose equivalente	sievert	Sv	J·kg^{-1}

Uma necessidade comum para a resolução de um problema é a de converter um conjunto de unidades (por exemplo, unidades tais como caloria para a energia e polegadas para comprimento) em unidades SI. A Tabela 5 lista conversões comuns; os valores em negrito são exatos.

TABELA 5 Relações entre as unidades

Quantidade física	Unidade comum	Símbolo	Equivalente SI
massa	libra (pound em inglês)	lb	**0,45359237** kg
	tonelada	t	**10^3** kg (1 Mg)
	ton (curta, US)	ton	907,18474 kg
	ton (longa, US)	ton	1016,046 kg
	unidade de massa atômica	u	1,660540 × 10^{-27} kg
comprimento	polegada (inch em inglês)	in	**2,54** cm
	pé (foot em inglês)	ft	**30,48** cm
volume	quarto de galão US	qt	**0,9463525** L
	galão US	gal	**3,78541** L
	quarto de galão imperial	qt	**1,1365225** L
	galão imperial	gal	**4,54609** L
tempo	minuto	min	**60** s
	hora	h	**3600** s
energia	caloria (termoquímica)	cal	**4,184** J
	unidade térmica britânica	Btu	**1055,06** J
	eletron-volt	eV	1,602177 × 10^{-19} J
	quilowatt-hora	kW·h	**3,6** × 10^6 J
	litro-atmosfera	L·atm	**101,325** J
pressão	torr	Torr	133,322 Pa
	milímetro de mercúrio	mmHg	133,322 Pa
	atmosfera	atm	**101325** Pa (= **760** Torr)
	bar	bar	**10^5** Pa
	libras/polegada quandrada	psi	6894,76 Pa
potência	cavalo-vapor (*horsepower*)	HP	**745,7** W
momento dipolar	debye	D	3,33564 × 10^{-30} C·m

Para a conversão entre unidades, usamos um **fator de conversão** da forma

$$\text{Fator de conversão} = \frac{\text{unidades requeridas}}{\text{unidades dadas}}$$

construída a partir da relação

unidades dadas = unidades desejadas

tomando a informação como a da Tabela 5 e aplicando como segue:

Informação desejada =
informação dada × fator de conversão

Quando usamos um fator de conversão, as unidades são tratadas como se fossem quantidades algébricas: são multiplicadas ou canceladas pelo modo usual. Então as unidades no denominador do fator de conversão cancelam as unidades dos dados originais, deixando as unidades no numerador do fator de conversão. O mesmo procedimento pode ser usado para converter múltiplos decimais ou unidades fracionárias.

EXEMPLO 1 Convertendo unidades

Suponha que queremos converter um volume de 1,7 qt em litros. Primeiro identificamos a relação entre as duas unidades na Tabela 5:

1 qt = **0,9463525** L

O fator de conversão das unidades dadas (qt) para as unidades desejadas (L) é

$$\text{Fator de conversão} = \frac{0{,}9463255 \text{ L}}{1 \text{ qt}}$$

Portanto,

$$\text{Volume (L)} = (1{,}7 \text{ qt}) \times \frac{0{,}9463255 \text{ L}}{1 \text{ qt}} = 1{,}6 \text{ L}$$

Fizemos o arredondamento da resposta com dois algarismos significativos, conforme explicado no Apêndice 1C.

AUTOTESTE 1A Expresse a altura de uma pessoa de 6,00 ft em centímetros.

[***Resposta***: 183 cm]

AUTOTESTE 1B Expresse a massa de um pacote de cereais matinais de 250 g em onças ($1 \text{ oz} = \frac{1}{16} \text{lb}$).

Freqüentemente é necessário converter uma unidade que é originada de uma potência (incluindo potências negativas). Em tais casos, o fator de conversão é elevado à mesma potência. Então, para converter a densidade de 11.700 kg·m⁻³ (3 algarismos significativos) em gramas por centímetro cúbico (g·cm⁻³), usamos as duas relações

$$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g} \qquad 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

como segue:

Densidade (g·cm⁻³)

$$= (11.700 \text{ kg·m}^{-3}) \times \frac{10^3 \text{g}}{1 \text{kg}} \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}}\right)^{-3}$$

$$= \left(11.700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3}$$

$$= 11{,}7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 11{,}7 \text{ g·cm}^{-3}$$

AUTOTESTE 2A Expresse a densidade de 6,5 g·mm⁻³ em microgramas por nanômetro cúbico (μg·nm⁻³).

[***Resposta***: $6{,}5 \times 10^{-12}$ μg·nm⁻³]

AUTOTESTE 2B Expresse uma aceleração de 9,81 m·s⁻² em quilômetros por hora quadrada.

A conversão de temperaturas é um pouco diferente. Como o grau Fahrenheit (°F) é menor que o grau Celsius por um fator 5/9 (porque são 180°F entre o ponto de congelamento e o ponto de ebulição da água, mas somente 100°C entre os mesmos dois pontos), e como 0°C coincide com 32°F, usamos

$$\text{Temperatura (°F)} = \{\tfrac{9}{5} \times \text{temperatura (°C)}\} + 32$$

(os 32 são exatos). Por exemplo, para converter uma temperatura de 37°C (temperatura sangüínea) em graus Fahrenheit, escrevemos

$$\text{Temperatura (°F)} = \{\tfrac{9}{5} \times 37\} + 32 = 99$$

e a temperatura é apresentada como 99°F. Uma maneira mais sofisticada de expressar a mesma relação é escrever

$$\text{Temperatura/°F} = \{\tfrac{9}{5} \times \text{temperatura/°C}\} + 32$$

Nessa expressão, tratamos as unidades de temperatura como números e os cancelamos de forma apropriada. A mesma conversão torna-se

$$\text{Temperatura/°F} = \{\tfrac{9}{5} \times (37\text{°C})/\text{°C}\} + 32$$
$$= \{\tfrac{9}{5} \times 37\} + 32 = 99$$

e multiplicamos por °F dando

Temperatura = 99°F

A expressão correspondente para a conversão entre unidades entre as escalas Celsius e Kelvin é

$$\text{Temperatura/°C} = \text{Temperatura /K} - 273{,}15$$

(o número 273,15 é exato). Observe que o tamanho do grau Celsius é o mesmo do Kelvin.

APÊNDICE 2 Dados Experimentais

2A Dados termodinâmicos a 25°C

Substâncias inorgânicas

Substância	Massa molar, M, g·mol^{-1}	Entalpia de formação, ΔH_f°, kJ·mol^{-1}	Energia livre de formação, ΔG_f°, kJ·mol^{-1}	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K^{-1}· mol^{-1}	Entropia molar,* S_m°, J·K^{-1}· mol^{-1}
Alumínio					
Al(s)	26,98	0	0	24,35	28,33
Al^{3+}(aq)	26,98	–524,7	–481,2	–	-321,7
Al_2O_3(s)	101,96	–1.675,7	–1.582,3	79,04	50,92
$Al(OH)_3$(s)	78,00	–1.276	–	–	–
$AlCl_3$(s)	133,33	–704,2	–628,8	91,84	110,67
Antimônio					
Sb(s)	121,75	0	0	25,23	45,69
SbH_3(g)	124,77	+145,11	+147,75	41,05	232,78
$SbCl_3$(g)	228,10	–313,8	–301,2	79,69	337,80
$SbCl_5$(g)	299,00	–394,34	–334,29	121,13	401,94
Arsênio					
As(s), cinza	74,92	0	0	24,64	35,1
As_2S_3(s)	246,02	–169,0	–168,6	116,3	163,6
AsO_4^{3-} (aq)	138,92	–888,14	–648,41	–	–162,8
Bário					
Ba(s)	137,34	0	0	28,07	62,8
Ba^{2+}(aq)	137,34	–537,64	–560,77	–	+9,6
BaO(s)	153,34	–553,5	–525,1	47,78	70,42
$BaCO_3$(s)	197,35	–1.216,3	–1.137,6	85,35	112,1
$BaCO_3$(aq)	197,35	–1.214,78	–1.088,59	–	–47,3
Boro					
B(s)	10,81	0	0	11,09	5,86
B_2O_3(s)	69,62	–1.272,8	–1.193,7	62,93	53,97
BF_3(g)	67,81	–1.137,0	–1.120,3	50,46	254,12
Bromo					
Br_2(l)	159,82	0	0	75,69	152,23
Br_2(g)	159,82	+30,91	+3,11	36,02	245,46
Br(g)	79,91	+111,88	+82,40	20,79	175,02
Br^-(aq)	79,91	–121,55	–103,96	–	+82,4
HBr(g)	80,92	–36,40	–53,45	29,14	198,70
Cálcio					
Ca(s)	40,08	0	0	25,31	41,42
Ca(g)	40,08	+178,2	+144,3	20,79	154,88
Ca^{2+}(aq)	40,08	–542,83	–553,58	–	–53,1
CaO(s)	56,08	–635,09	–604,03	42,80	39,75
$Ca(OH)_2$(s)	74,10	–986,09	–898,49	87,49	83,39
$Ca(OH)_2$(aq)	74,10	–1.002,82	–868,07	–	–74,5
$CaCO_3$(s), calcita	100,09	–1.206,9	–1.128,8	81,88	92,9
$CaCO_3$(s), aragonita	100,09	–1.207,1	–1.127,8	81,25	88,7
$CaCO_3$(aq)	100,09	–1.219,97	–1.081,39	–	–110,0
CaF_2(s)	78,08	–1.219,6	–1.167,3	67,03	68,87
CaF_2(aq)	78,08	–1.208,09	–1.111,15	–	–80,8
$CaCl_2$(s)	110,98	–795,8	–748,1	72,59	104,6

(continua)

Substâncias inorgânicas (*continuação*)

Substância	Massa molar, M, g·mol⁻¹	Entalpia de formação, ΔH_f°, kJ·mol⁻¹	Energia livre de formação, ΔG_f°, kJ·mol⁻¹	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K⁻¹·mol⁻¹	Entropia molar,* S_m°, J·K⁻¹·mol⁻¹
$CaCl_2$(aq)	110,98	−877,1	−816,0	–	59,8
$CaBr_2$(s)	199,90	−682,8	−663,6	72,59	130
CaC_2(s)	64,10	−59,8	−64,9	62,72	69,96
$CaSO_4$(s)	136,14	−1.434,11	−1.321,79	99,66	106,7
$CaSO_4$(aq)	136,14	−1.452,10	−1.298,10	–	−33,1
Carbono (para compostos orgânicos, ver a próxima tabela)					
C(s), grafite	12,01	0	0	8,53	5,740
C(s), diamante	12,01	+1,895	+2,900	6,11	2,377
C(g)	12,01	+716,68	+671,26	20,84	158,10
CO(g)	28,01	−110,53	−137,17	29,14	197,67
CO_2(g)	44,01	−393,51	−394,36	37,11	213,74
CO_3^{2-}(aq)	60,01	−677,14	−527,81	–	−56,9
CCl_4(l)	153,81	−135,44	−65,21	131,75	216,40
CS_2(l)	76,13	+89,70	+65,27	75,7	151,34
HCN(g)	27,03	+135,1	+124,7	35,86	201,78
HCN(l)	27,03	+108,87	+124,97	70,63	112,84
HCN(aq)	27,03	+107,1	+119,7	–	124,7
Cério					
Ce(s)	140,12	0	0	26,94	72,0
Ce^{3+}(aq)	140,12	−696,2	−672,0	–	−205
Ce^{4+}(aq)	140,12	−537,2	−503,8	–	−301
Chumbo					
Pb(s)	207,19	0	0	26,44	64,81
Pb^{2+}(aq)	207,19	−1,7	−24,43	–	+10,5
PbO_2(s)	239,19	−277,4	−217,33	64,64	68,6
$PbSO_4$(s)	303,25	−919,94	−813,14	103,21	148,57
$PbBr_2$(s)	367,01	−278,7	−261,92	80,12	161,5
$PbBr_2$(aq)	367,01	−244,8	−232,34	–	175,3
Cloro					
Cl_2(g)	70,90	0	0	33,91	223,07
Cl(g)	35,45	121,68	105,68	21,84	165,20
Cl^-(aq)	35,45	−167,16	−131,23	–	+56,5
HCl(g)	36,46	−92,31	−95,30	29,12	186,91
HCl(aq)	36,46	−167,16	−131,23	–	56,5
Cobre					
Cu(s)	63,55	0	0	24,44	33,15
Cu^+(aq)	63,55	+71,67	+49,98	–	+40,6
Cu^{2+}(aq)	63,55	+64,77	+65,49	–	−99,6
Cu_2O(s)	143,09	−168,6	−146,0	63,64	93,14
CuO(s)	79,55	−157,3	−129,7	42,30	42,63
$CuSO_4$(s)	159,61	−771,36	−661,8	100,0	109
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(s)	249,69	−2.279,7	−1.879,7	280	300,4
Deutério					
D_2(g)	4,028	0	0	29,20	144,96
D_2O(g)	20,028	−249,20	−234,54	34,27	198,34
D_2O(l)	20,028	−294,60	−243,44	34,27	75,94
Enxofre					
S(s), rômbico, como S_8	32,07	0	0	22,64	31,80
S(s), monoclínico, como S_8	32,07	+0,33	+0,1	23,6	32,6

(continua

Substâncias inorgânicas (*continuação*)

Substância	Massa molar, M, g·mol^{-1}	Entalpia de formação, $\Delta H_f°$, kJ·mol^{-1}	Energia livre de formação, $\Delta G_f°$, kJ·mol^{-1}	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K^{-1}· mol^{-1}	Entropia molar,* $S_m°$, J·K^{-1}· mol^{-1}
S^{2-}(aq)	32,07	+33,1	+85,8	–	−14,6
SO_2(g)	64,07	−296,83	−300,19	39,87	248,22
SO_3(g)	80,07	−395,72	−371,06	50,67	256,76
H_2SO_4(l)	98,09	−813,99	−690,00	138,9	156,90
SO_4^{2-}(aq)	96,07	−909,27	−744,53	–	+20,1
HSO_4^-(aq)	97,08	−887,34	−755,91	–	+131,8
H_2S(g)	34,09	−20,63	−33,56	34,23	205,79
H_2S(aq)	34,09	−39,7	−27,83	–	121
SF_6(g)	146,07	−1.209	−1.105,3	97,28	291,82
Estanho					
Sn(s), branco	118,69	0	0	26,99	51,55
Sn(s), cinza	118,69	−2,09	+0,13	25,77	44,14
SnO(s)	134,69	−285,8	−256,9	44,31	56,5
SnO_2(s)	150,69	−580,7	−519,6	52,59	52,3
Ferro					
Fe(s)	55,85	0	0	25,10	27,28
Fe^{2+}(aq)	55,85	−89,1	−78,90	–	−137,7
Fe^{3+}(aq)	55,85	−48,5	−4,7	–	−315,9
Fe_3O_4(s), magnetita	231,55	−1.118,4	−1.015,4	143,43	146,4
Fe_2O_3(s), hematita	159,70	−824,2	−742,2	103,85	87,40
FeS(s,α)	87,91	−100,0	−100,4	50,54	60,29
FeS(aq)	87,91	–	+6,9	–	–
FeS_2(s)	119,98	−178,2	−166,9	62,17	52,93
Flúor					
F_2(g)	38,00	0	0	31,30	202,78
F^-(aq)	19,00	−332,63	−278,79	–	−13,8
HF(g)	20,01	−271,1	−273,2	29,13	173,78
HF(aq)	20,01	−330,08	−296,82	–	88,7
Fósforo					
P(s), branco	30,97	0	0	23,84	41,09
P_4(g)	123,88	+58,91	+24,44	67,15	279,98
PH_3(g)	33,99	+5,4	+13,4	37,11	210,23
P_4O_{10}(s)	283,88	−2.984,0	−2.697,0	–	228,86
H_3PO_3(aq)	81,99	−964,8	–	–	–
H_3PO_4(l)	97,99	−1.266,9	–	–	–
H_3PO_4(aq)	97,99	−1.288,34	−1.142,54	–	158,2
PCl_3(l)	137,32	−319,7	−272,3	–	217,18
PCl_3(g)	137,32	−287,0	−267,8	71,84	311,78
PCl_5(g)	208,22	−374,9	−305,0	112,8	364,6
PCl_5(s)	208,22	−443,5	–	–	–
Hidrogênio (ver também Deutério)					
H_2(g)	2,0158	0	0	28,82	130,68
H(g)	1,0079	+217,97	+203,25	20,78	114,71
H^+(aq)	1,0079	0	0	0	0
H_2O(l)	18,02	−285,83	−237,13	75,29	69,91
H_2O(g)	18,02	−241,82	−228,57	33,58	188,83
H_2O_2(l)	34,02	−187,78	−120,35	89,1	109,6
H_2O_2(aq)	34,02	−191,17	−134,03	–	143,9
H_3O^+(aq)	19,02	−285,83	−237,13	75,29	+69,91
Iodo					
I_2(s)	253,80	0	0	54,44	116,14

(continua)

Substâncias inorgânicas (*continuação*)

Substância	Massa molar, M, g·mol^{-1}	Entalpia de formação, $\Delta H_f°$, kJ·mol^{-1}	Energia livre de formação, $\Delta G_f°$, kJ·mol^{-1}	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K^{-1}·mol^{-1}	Entropia molar,* $S_m°$, J·K^{-1}·mol^{-1}
I_2(g)	253,80	+62,44	+19,33	36,90	260,69
I^-(aq)	126,90	−55,19	−51,57	–	+111,3
HI(g)	127,91	+26,48	+1,70	29,16	206,59
Magnésio					
Mg(s)	24,31	0	0	24,89	32,68
Mg(g)	24,31	+147,70	+113,10	20,79	148,65
Mg^{2+}(aq)	24,31	−466,85	−454,8	–	−138,1
MgO(s)	40,31	−601,70	−569,43	37,15	26,94
$MgCO_3$(s)	84,32	−1.095,8	−1.012,1	75,52	65,7
$MgBr_2$(s)	184,13	−524,3	−503,8	–	117,2
Mercúrio					
Hg(l)	200,59	0	0	27,98	76,02
Hg(g)	200,59	+61,32	+31,82	20,79	174,96
HgO(s)	216,59	−90,83	−58,54	44,06	70,29
Hg_2Cl_2(s)	472,08	−265,22	−210,75	102	192,5
Nitrogênio					
N_2(g)	28,02	0	0	19,12	191,61
NO(g)	30,01	+90,25	+86,55	29,84	210,76
N_2O(g)	44,02	+82,05	+104,20	38,45	219,85
NO_2(g)	46,01	+33,18	+51,31	37,20	240,06
N_2O_4(g)	92,02	+9,16	+97,89	77,28	304,29
HNO_3(l)	63,02	−174,10	−80,71	109,87	155,60
HNO_3(aq)	63,02	−207,36	−111,25	–	146,4
NO_3^-(aq)	62,02	−205,0	−108,74	–	+146,4
NH_3(g)	17,03	−46,11	−16,45	35,06	192,45
NH_3(aq)	17,03	−80,29	−26,50	–	111,3
NH_4^+(aq)	18,04	−132,51	−79,31	–	+113,4
NH_2OH(s)	33,03	−114,2	–	–	–
HN_3(g)	43,04	+294,1	+328,1	98,87	238,97
N_2H_4(l)	32,05	+50,63	+149,34	139,3	121,21
NH_4NO_3(s)	80,05	−365,56	−183,87	84,1	151,08
NH_4Cl(s)	53,49	−314,43	−202,87	–	94,6
NH_4ClO_4(s)	117,49	−295,31	−88,75	–	186,2
Oxigênio					
O_2(g)	32,00	0	0	29,36	205,14
O_3(g)	48,00	+142,7	+163,2	39,29	238,93
OH^-(aq)	17,01	−229,99	−157,24	–	−10,75
Potássio					
K(s)	39,10	0	0	29,58	64,18
K(g)	39,10	+89,24	+60,59	20,79	160,34
K^+(aq)	39,10	−252,38	−283,27	–	+102,5
KOH(s)	56,11	−424,76	−379,08	64,9	78,9
KOH(aq)	56,11	−482,37	−440,50	–	91,6
KF(s)	58,10	−567,27	−537,75	49,04	66,57
KCl(s)	74,55	−436,75	−409,14	51,30	82,59
KBr(s)	119,01	−393,80	−380,66	52,30	95,90
KI(s)	166,00	−327,90	−324,89	52,93	106,32
$KClO_3$(s)	122,55	−397,73	−296,25	100,25	143,1
$KClO_4$(s)	138,55	−432,75	−303,09	112,38	151,0
K_2S(s)	110,26	−380,7	−364,0	–	105
K_2S(aq)	110,26	−471,5	−480,7	–	190,4

(continua

Substâncias inorgânicas (*continuação*)

Substância	Massa molar, M, g·mol^{-1}	Entalpia de formação, ΔH_f°, kJ·mol^{-1}	Energia livre de formação, ΔG_f°, kJ·mol^{-1}	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K^{-1}·mol^{-1}	Entropia molar,* S_m°, J·K^{-1}·mol^{-1}
Prata					
$Ag(s)$	107,87	0	0	25,35	42,55
$Ag^+(aq)$	107,87	+105,58	+77,11	–	+72,68
$Ag_2O(s)$	231,74	–31,05	–11,20	65,86	121,3
$AgBr(s)$	187,78	–100,37	–96,90	52,38	107,1
$AgBr(aq)$	187,78	–15,98	–26,86	–	155,2
$AgCl(s)$	143,32	–127,07	–109,79	50,79	96,2
$AgCl(aq)$	143,32	–61,58	–54,12	–	129,3
$AgI(s)$	234,77	–61,84	–66,19	56,82	115,5
$AgI(aq)$	234,77	+50,38	+25,52	–	184,1
$AgNO_3(s)$	169,88	–124,39	–33,41	93,05	140,92
Silício					
$Si(s)$	28,09	0	0	20,00	18,83
$SiO_2(s,\alpha)$	60,09	–910,94	–856,64	44,43	41,84
Sódio					
$Na(s)$	22,99	0	0	28,24	51,21
$Na(g)$	22,99	+107,32	+76,76	20,79	153,71
$Na^+(aq)$	22,99	–240,12	–261,91	–	+59,0
$NaOH(s)$	40,00	–425,61	–379,49	59,54	64,46
$NaOH(aq)$	40,00	–470,11	–419,15	–	48,1
$NaCl(s)$	58,44	–411,15	–384,14	50,50	72,13
$NaBr(s)$	102,90	–361,06	–348,98	51,38	86,82
$NaI(s)$	149,89	–287,78	–286,06	52,09	98,53
Zinco					
$Zn(s)$	65,37	0	0	25,40	41,63
$Zn^{2+}(aq)$	65,37	–153,89	–147,06	–	–112,1
$ZnO(s)$	81,37	–348,28	–318,30	40,25	43,64

* As entropias dos íons em solução são determinadas fixando a entropia de H^+ na água igual a 0 e então definindo as entropias de todos os outros íons relativas a este valor; então, uma entropia negativa é aquela que é mais baixa que a de H^+ na água. Todas as entropias *absolutas* são positivas, e o sinal não necessita ser colocado; todas as entropias dos íons que são relativas à de H^+ estão listadas com um sinal (+ e –).

Compostos orgânicos

Substância	Massa molar, M, g·mol^{-1}	Entalpia de combustão, ΔH_c°, kJ·mol^{-1}	Entalpia de formação, ΔH_f°, kJ·mol^{-1}	Energia livre de formação, ΔG_f°, kJ·mol^{-1}	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K^{-1}·mol^{-1}	Entropia molar, S°, J·K^{-1}·mol^{-1}
Hidrocarbonetos						
$CH_4(g)$, metano	16,04	–890	–74,81	–50,72	35,31	186,26
$C_2H_2(g)$, etino (acetileno)	26,04	–1.300	+226,73	+209,20	43,93	200,94
$C_2H_4(g)$, eteno (etileno)	28,05	–1.411	+52,26	+68,15	43,56	219,56
$C_2H_6(g)$, etano	30,07	–1.560	84,68	–32,82	52,63	229,60
$C_3H_6(g)$, propeno (propileno)	42,08	–2.058	+20,42	+62,78	63,89	266.6
$C_3H_6(g)$, ciclopropano	42,08	–2.091	+53,30	+104,45	55,94	237.4
$C_3H_8(g)$, propano	44,09	–2.220	–103,85	–23,49	73,5	270.2
$C_4H_{10}(g)$, butano	58,12	–2.878	–126,15	–17,03	97,45	310.1

(continua)

Compostos orgânicos (*continuação*)

Substância	Massa molar, M, g·mol^{-1}	Entalpia de combustão, $\Delta H_c°$, kJ·mol^{-1}	Entalpia de formação, $\Delta H_f°$, kJ·mol^{-1}	Energia livre de formação, $\Delta G_f°$, kJ·mol^{-1}	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, J·K^{-1}· mol^{-1}	Entropia molar, $S°$, J·K^{-1}· mol^{-1}
C_5H_{12}(g), pentano	72,14	–3.537	–146,44	–8,20	120,2	349
C_6H_6(l), benzeno	78,11	–3.268	+49,0	+124,3	136,1	173,3
C_6H_6(g)	78,11	–3.302	+82,9	+129,72	81,67	269,31
C_7H_8(l), tolueno	92,13	–3.910	+12,0	+113,8	–	221,0
C_7H_8(g)	92,13	–3.953	+50,0	+122,0	103,6	320,7
C_6H_{12}(l), ciclohexano	84,15	–3.920	–156,4	+26,7	156,5	204,4
C_6H_{12}(g)	84,15	–3.953	–	–	–	–
C_8H_{18}(l), octano	114,22	–5.471	–249,9	+6,4	–	358
Alcoóis e fenóis						
CH_3OH(l), metanol	32,04	–726	–238,86	–166,27	81,6	126,8
CH_3OH(g)	32,04	–764	–200,66	–161,96	43,89	239,81
C_2H_5OH(l), etanol	46,07	–1.368	–277,69	–174,78	111,46	160,7
C_2H_5OH(g)	46,07	–1.409	–235,10	–168,49	65,44	282,70
C_6H_5OH(s), fenol	94,11	–3.054	–164,6	–50,42	–	144,0
Ácidos carboxílicos						
HCOOH(l), ácido fórmico	46,02	–255	–424,72	–361,35	99,04	128,95
CH_3COOH(l), ácido acético	60,05	–875	–484,5	–389,9	124,3	159,8
CH_3COOH(aq)	60,05	–	–485,76	–396,46	–	86,6
$(COOH)_2$(s), ácido oxálico	90,04	–254	–827,2	–697,9	117	120
C_6H_5COOH(s), ácido benzóico	122,12	–3.227	–385,1	–245,3	146,8	167,6
Aldeídos e Cetonas						
HCHO(g), metanal (formaldeído)	30,03	–571	–108,57	–102,53	35,40	218,77
CH_3CHO(l), etanal (acetaldeído)	44,05	–1.166	–192,30	–128,12	–	160,2
CH_3CHO(g)	44,05	–1.192	–166,19	–128,86	57,3	250,3
CH_3COCH_3(l), propanona (acetona)	58,08	–1.790	–248,1	–1.55,4	124,7	200
Açúcares						
$C_6H_{12}O_6$(s), glicose	180,15	–2.808	–1.268	–910	–	212
$C_6H_{12}O_6$(aq)	180,15	–	–	–917	–	–
$C_6H_{12}O_6$(s), frutose	180,15	–2.810	–1.266	–	–	–
$C_{12}H_{22}O_{11}$(s), sacarose	342,29	–5.645	–2.222	–1.545	–	360
Compostos Nitrogenados						
$CO(NH_2)_2$(s), uréia	60,06	–632	–333,51	–197,33	93,14	104,60
$C_6H_5NH_2$(l), anilina	93,13	–3.393	+31,6	+149,1	–	191,3
NH_2CH_2COOH(s), glicina	75,07	–969	–532,9	–373,4	99,2	103,51
CH_3NH_2(g), metilamina	31,06	–1.085	–22,97	+32,16	53,1	243,41

2B Potenciais-padrão a 25°C

Potenciais em ordem eletroquímica

Semi-reação	$E°$, V
Fortemente oxidante	
$H_4XeO_6 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow XeO_3 + 3\ H_2O$	+3,0
$F_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ F^-$	+2,87
$O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-}$	+2,05
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow 2\ H_2O$	+1,78
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69
$Pb^{4+} + 2\ e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$2\ HClO + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Cl_2 + 2\ H_2O$	+1,63
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$2\ HBrO + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Br_2 + 2\ H_2O$	+1,60
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$	+1,51
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$Au^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	+1,33
$O_3 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow O_2 + 2\ OH^-$	+1,24
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$	+1,23
$MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23
$Pt^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pt$	+1,20
$Br_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Br^-$	+1,09
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$	+0,96
$2\ Hg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$ClO^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Cl^- + 2\ OH^-$	+0,89
$Hg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Hg$	+0,85
$NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Hg_2^{2+} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg$	+0,79
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0,78
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$BrO^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Br^- + 2\ OH^-$	+0,76
$MnO_4^- + 2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$	+0,60
$MnO_4^{2-} + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$	+0,54
$I_3^- + 2\ e^- \rightarrow 3\ I^-$	+0,53
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$Ni(OH)_3 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$	+0,40
$ClO_4^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\ OH^-$	+0,36
$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$Hg_2Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg + 2\ Cl^-$	+0,27
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$Bi^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Bi$	+0,20
$SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,15
$Sn^{4+} + 2\ e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$NO_3^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow NO_2^- + 2\ OH^-$	+0,01
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	0, por definição
$Fe^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Fe$	–0,04
$O^{2} + H_2O + 2\ e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	–0,08
$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb$	–0,13
$In^+ + e^- \rightarrow In$	–0,14
$Sn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sn$	–0,14
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	–0,15
$Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni$	–0,23
$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	–0,26
$Co^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Co$	–0,28
$In^{3+} + 3\ e^- \rightarrow In$	–0,34
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	–0,34
$PbSO^4 + 2\ e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	–0,36
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	–0,37
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	–0,40
$Cd^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cd$	–0,40
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	–0,41
$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$	–0,44
$In^{3+} + 2\ e^- \rightarrow In^+$	–0,44
$S + 2\ e^- \rightarrow S^{2-}$	–0,48
$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	–0,49
$Ga^+ + e^- \rightarrow Ga$	–0,53
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	–0,56
$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	–0,61
$Se + 2\ e^- \rightarrow Se^{2-}$	–0,67
$Cr^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Cr$	–0,74
$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn$	–0,76
$Cd(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Cd + 2\ OH^-$	–0,81
$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$	–0,83
$Te + 2\ e^- \rightarrow Te^{2-}$	–0,84
$Cr^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cr$	–0,91
$Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn$	–1,18
$V^{2+} + 2\ e^- \rightarrow V$	–1,19
$Ti^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ti$	–1,63
$Al^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Al$	–1,66
$U^{3+} + 3\ e^- \rightarrow U$	–1,79
$Be^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Be$	–1,85
$Mg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mg$	–2,36
$Ce^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Ce$	–2,48
$La^{3+} + 3\ e^- \rightarrow La$	–2,52
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	–2,71
$Ca^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ca$	–2,87
$Sr^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sr$	–2,89
$Ba^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ba$	–2,91
$Ra^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ra$	–2,92
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	–2,92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	–2,93
$K^+ + e^- \rightarrow K$	–2,93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	–3,05
Fortemente redutor	

Potenciais em ordem alfabética

Semi-reação	$E°$, V
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0,78
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0,15
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al$	−1,66
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Ba^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ba$	−2,91
$Be^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Be$	−1,85
$Bi^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Bi$	+0,20
$Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$BrO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Br^- + 2\,OH^-$	+0,76
$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ca$	−2,87
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd$	−0,40
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \rightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,81
$Ce^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Ce$	−2,48
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Cl^- + 2\,OH^-$	+0,89
$ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,OH^-$	+0,36
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Co$	−0,28
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
$Cr^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cr$	−0,91
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Cr$	−0,74
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0,41
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2,92
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,15
$F_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-$	+2,87
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Fe$	−0,04
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Ga^+ + e^- \rightarrow Ga$	−0,53
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$	0, por definição
$2\,HBrO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Br_2 + 2\,H_2O$	+1,60
$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63
$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,78
$H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$	+3,0
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg$	+0,79
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg$	+0,85
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27
$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$	+0,54
$I_3^- + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-$	+0,53
$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0,14
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0,40
$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	−0,49
$In^{3+} + 2\,e^- \rightarrow In^+$	−0,44
$In^{3+} + 3\,e^- \rightarrow In$	−0,34
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$La^{3+} + 3\,e^- \rightarrow La$	−2,52
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,05
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	−1,18
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$MnO_4^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+0,60
$NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow NO_2^- + 2\,OH^-$	+0,01
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$Ni(OH)_3 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	−0,56
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,23
$O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$O_3 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$Pb^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$PbSO_4 + 2\,e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pt$	+1,20
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$Ra^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ra$	−2,92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2,93
$S + 2\,e^- \rightarrow S^{2-}$	−0,48
$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
$Se + 2\,e^- \rightarrow Se^{2-}$	−0,67
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Sr^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sr$	−2,89
$Te + 2\,e^- \rightarrow Te^{2-}$	−0,84
$Ti^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ti$	−1,63
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0,34
$U^{3+} + 3\,e^- \rightarrow U$	−1,79
$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	−0,61
$V^{2+} + 2\,e^- \rightarrow V$	−1,19
$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	−0,26
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$	−0,76

2C Configurações eletrônicas do estado fundamental*

Z	Símbolo	Configuração
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	[He]$2s^1$
4	Be	[He]$2s^2$
5	B	[He]$2s^22p^1$
6	C	[He]$2s^22p^2$
7	N	[He]$2s^22p^3$
8	O	[He]$2s^22p^4$
9	F	[He]$2s^22p^5$
10	Ne	[He]$2s^22p^6$
11	Na	[Ne]$3s^1$
12	Mg	[Ne]$3s^2$
13	Al	[Ne]$3s^23p^1$
14	Si	[Ne]$3s^23p^2$
15	P	[Ne]$3s^23p^3$
16	S	[Ne]$3s^23p^4$
17	Cl	[Ne]$3s^23p^5$
18	Ar	[Ne]$3s^23p^6$
19	K	[Ar]$4s^1$
20	Ca	[Ar]$4s^2$
21	Sc	[Ar]$3d^1\,4s^2$
22	Ti	[Ar]$3d^24s^2$
23	V	[Ar]$3d^34s^2$
24	Cr	[Ar]$3d^54s^1$
25	Mn	[Ar]$3d^54s^2$
26	Fe	[Ar]$3d^64s^2$
27	Co	[Ar]$3d^74s^2$
28	Ni	[Ar]$3d^84s^2$
29	Cu	[Ar]$3d^{10}4s^1$
30	Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$
31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^24p^1$
32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^24p^2$
33	As	[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$
34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^24p^4$
35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^24p^5$
36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$
37	Rb	[Kr]$5s^1$
38	Sr	[Kr]$5s^2$
39	Y	[Kr]$4d^15s^2$
40	Zr	[Kr]$4d^25s^2$
41	Nb	[Kr]$4d^45s^1$
42	Mo	[Kr]$4d^55s^1$
43	Tc	[Kr]$4d^55s^2$
44	Ru	[Kr]$4d^75s^1$
45	Rh	[Kr]$4d^85s^1$
46	Pd	[Kr]$4d^{10}$
47	Ag	[Kr]$4d^{10}5s^1$
48	Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$
49	In	[Kr]$4d^{10}5s^25p^1$
50	Sn	[Kr]$4d^{10}5s^25p^2$
51	Sb	[Kr]$4d^{10}5s^25p^3$
52	Te	[Kr]$4d^{10}5s^25p^4$
53	I	[Kr]$4d^{10}5s^25p^5$
54	Xe	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$
55	Cs	[Xe]$6s^1$
56	Ba	[Xe]$6s^2$
57	La	[Xe]$5d^16s^2$
58	Ce	[Xe]$4f^15d^16s^2$
59	Pr	[Xe]$4f^36s^2$
60	Nd	[Xe]$4f^46s^2$
61	Pm	[Xe]$4f^56s^2$
62	Sm	[Xe]$4f^66s^2$
63	Eu	[Xe]$4f^76s^2$
64	Gd	[Xe]$4f^75d^16s^2$
65	Tb	[Xe]$4f^96s^2$
66	Dy	[Xe]$4f^{10}6s^2$
67	Ho	[Xe]$4f^{11}6s^2$
68	Er	[Xe]$4f^{12}6s^2$
69	Tm	[Xe]$4f^{13}6s^2$
70	Yb	[Xe]$4f^{14}6s^2$
71	Lu	[Xe]$4f^{14}5d^16s^2$
72	Hf	[Xe]$4f^{14}5d^26s^2$
73	Ta	[Xe]$4f^{14}5d^36s^2$
74	W	[Xe]$4f^{14}5d^46s^2$
75	Re	[Xe]$4f^{14}5d^56s^2$
76	Os	[Xe]$4f^{14}5d^66s^2$
77	Ir	[Xe]$4f^{14}5d^76s^2$
78	Pt	[Xe]$4f^{14}5d^96s^1$
79	Au	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^1$
80	Hg	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^2$
81	Tl	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
82	Pb	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
83	Bi	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
84	Po	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
85	At	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
86	Rn	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
87	Fr	[Rn]$7s^1$
88	Ra	[Rn]$7s^2$
89	Ac	[Rn]$6d^17s^2$
90	Th	[Rn]$6d^27s^2$
91	Pa	[Rn]$5f^26d^17s^2$
92	U	[Rn]$5f^36d^17s^2$
93	Np	[Rn]$5f^46d^17s^2$
94	Pu	[Rn]$5f^67s^2$
95	Am	[Rn]$5f^77s^2$
96	Cm	[Rn]$5f^76d^17s^2$
97	Bk	[Rn]$5f^97s^2$
98	Cf	[Rn]$5f^{10}7s^2$
99	Es	[Rn]$5f^{11}7s^2$
100	Fm	[Rn]$5f^{12}7s^2$
101	Md	[Rn]$5f^{13}7s^2$
102	No	[Rn]$5f^{14}7s^2$
103	Lr	[Rn]$5f^{14}6d^17s^2$
104	Rf	[Rn]$5f^{14}6d^27s^2$(?)
105	Db	[Rn]$5f^{14}6d^37s^2$(?)
106	Sg	[Rn]$5f^{14}6d^47s^2$(?)
107	Bh	[Rn]$5f^{14}6d^57s^2$(?)
108	Hs	[Rn]$5f^{14}6d^67s^2$(?)
109	Mt	[Rn]$5f^{14}6d^77s^2$(?)

*As configurações eletrônicas seguidas por uma interrogação são especulativas.

2D Os elementos

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar, $g \cdot mol^{-1}$	Estado normal*	Densidade, $g \cdot cm^{-3}$	Ponto de fusão, °C
actínio (em grego *aktis*, raio)	Ac	89	227,03	s, m	10,07	1.230
alumínio (de alume, sais da forma $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$)	Al	13	26,98	s, m	2,70	660
amerício (as Américas)	Am	95	241,06	s, m	13,67	990
antimônio (provavelmente uma corruptela de uma velha palavra árabe, em latim *stibium*)	Sb	51	121,75	s, md	6,69	631
argônio (em grego *argos*, inativo)	Ar	18	39,95	g, nm	1,66†	–189
arsênio (em grego *arsenikos*, masculino)	As	33	74,92	s, md	5,78	613‡
astato (em grego *astatos*, instável)	At	85	210	s, nm	–	300
bário (em grego *barys*, pesado)	Ba	56	137,34	s, m	3,59	710
berílio (do mineral berilo, $Be_3Al_2SiO_{18}$)	Be	4	9,01	s, m	1,85	1.285
berquélio (Berkeley, Califórnia)	Bk	97	249,08	s, m	14,79	986
bismuto (em alemão *weisse Masse,* massa branca)	Bi	83	208,98	s, m	8,90	271
bóhrio (Niels Bohr)	Bh	107	262,12	–	–	–
boro (em árabe *buraq*, bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$; em inglês *boron*, *bor*(ax) + (carb(*on*))	B	5	10,81	s, md	2,47	2.030
bromo (em grego *bromos*, mau cheiro)	Br	35	79,91	l, nm	3,12	–7
cádmio (em grego *Cadmus*, fundador de Tebas)	Cd	48	112,40	s, m	8,65	321
cálcio (em latim *calx,* cal)	Ca	20	40,08	s, m	1,53	840
califórnio (Califórnia)	Cf	98	251,08	s, m	–	–
carbono (em Latim *carbo*, carvão)	C	6	12,01	s, nm	2,27	3.370‡
cério (o asteróide Ceres, descoberto dois dias antes)	Ce	58	140,12	s, m	6,71	800
césio (em latim *caesius*, azul anil)	Cs	55	132,91	s, m	1,87	28
chumbo (em anglo-saxão *lead*; em latim *plumbum*)	Pb	82	207,19	s, m	11,34	328
cloro (em grego *chloros*, verde amarelado)	Cl	17	35,45	g, nm	1,66†	–101
cobalto (em alemão *Kobold*, espírito mau; em grego *kobalos*, gnomo)	Co	27	58,93	s, m	8,80	1.494
cobre (em latim *cuprum*, de Chipre)	Cu	29	63,55	s, m	8,93	1.083
criptônio (em grego *kryptos*, escondido)	Kr	36	83,80	g, nm	3,00†	–157

Ponto de ebulição, °C	Energias de ionização, $kJ\cdot mol^{-1}$	Eletro-afinidade, $kJ\cdot mol^{-1}$	Eletronegatividade	Principais estados de oxidação	Raio atômico, pm	Raio iônico,** pm
3.200	499,1.170,1.900	–	1,1	+3	188	118(3+)
2.350	577, 1.817, 2.744	+43	1,6	+3	143	53(3+)
2.600	578	–	1,3	+3	184	107(3+)
1.750	834, 1.794, 2.443	+103	2,1	–3, +3, +5	141	89(3+)
–186	1520	<0	–	0	174	–
–	947, 1.798	+78	2,2	–3, +3, +5	121	222(3–)
350	1.037, 1.600	+270	2,0	–1	–	227(1–)
1.640	502, 965	+14	0,89	+2	224	136(2+)
2.470	900, 1.757	<0	1,6	+2	112	27(2+)
–	601	–	1,3	+3	–	87(4+)
1.650	703, 1.610, 2.466	+91	2,0	+3, +5	182	96(3+)
–	660	–	–	+5	128	83(5+)
3.700	799, 2.427, 3.660	+27	2,0	+3	88	12(3+)
59	1.140, 2.104	+325	3,0	–1, +1, +3, +4, +5, +7	114	196(1–)
765	868 , 1.631	<0	1,7	+2	152	103(2+)
1.490	590, 1.145, 4.910	+2	1,3	+2	197	100(2+)
–	608	–	1,3	+3	–	117(2+)
–	1.090, 2.352, 4.620	+122	2,6	–4, –1, +2, +4	77	260(4–)
3.000	527, 1.047, 1.949	<50	1,1	+3, +4	183	107(3+)
678	376, 2.420	+46	0,79	+1	272	170(1+)
1.760	716, 1.450	+35	2,3	+2, +4	175	132(2+)
–34	1.255, 2.297	+349	3,2	–1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	99	181(1–)
2.900	760, 1.646, 3.232	+64	1,9	+3, +6	125	64(3+)
2.567	785, 1.958, 3.554	+118	1,9	+1, +2	128	72(2+)
–153	1.350, 2.350	<0	–	+2	–	169(1+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar, g·mol^{-1}	Estado normal*	Densidade, g·cm^{-3}	Ponto de fusão, °C
cromo (em grego *chroma*, cor)	Cr	24	52,00	s, m	7,19	1.860
cúrio (Marie Curie)	Cm	96	247,07	s, m	13,30	1.340
disprósio (em grego *dysprositos*, difícil de alcançar)	Dy	66	162,50	s, m	8,53	1.410
dúbnio (Dubna)	Db	105	262,11	s, m	29	–
einstênio (Albert Einstein)	Es	99	254,09	s, m	–	–
enxofre (em sânscrito *sulvere*)	S	16	32,07	s, nm	2,09	115
érbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Er	68	167,26	s, m	9,04	1.520
escândio (em latim *Scandia*, Escandinávia)	Sc	21	44,96	s, m	2,99	1.540
estanho (em anglo-saxão *tin*; em latim *stannum*)	Sn	50	118,69	s, m	7,29	232
estrôncio (Strontian, Escócia)	Sr	38	87,62	s, m	2,58	770
európio (Europa)	Eu	63	151,96	s, m	5,25	820
férmio (Enrico Fermi, um físico italiano)	Fm	100	257,10	s, m	–	–
ferro (em anglo-saxão *iron*; em latim *ferrum*)	Fe	26	55,85	s, m	7,87	1.540
fluor (em latim *fluere*, fluir)	F	9	19,00	g, nm	1,51 †	–220
fósforo (em grego *phosphoros*, que produz luz)	P	15	30,97	s, nm	1,82	44
frâncio (França)	Fr	87	223	s, m	–	27
gadolínio (Johann Gadolin, um químico finlandês)	Gd	64	157,25	s, m	7,87	1.310
gálio (em latim *Gallia*, França; também um jogo de palavras com o nome do descobridor, Le Coq)	Ga	31	69,72	s, m	5,91	30
germânio (em latim *Germania*, Alemanha)	Ge	32	72,59	s, md	5,32	937
háfnio (em latim *Hafnia*, cidade de Copenhagen)	Hf	72	178,49	s, m	13,28	2.230
hássio (Hesse, o estado alemão)	Hs	108	265	–	–	–
hélio (em grego *helios*, o sol)	He	2	4,00	g, nm	0,12 †	–
hidrogênio (em grego *hydro* + *genes*, que forma água)	H	1	1,0079	g, nm	0,089 †	–259
hólmio (em latim *Holmia*, Estocolmo)	Ho	67	164,93	s, m	8,80	1.470
índio (da luz anil brilhante em seu espectro)	In	49	114,82	s, m	7,29	157
iodo (em grego *ioeidēs*, violeta)	I	53	126,90	s, nm	4,95	114
irídio (em grego e latim *iris*, arco-íris)	Ir	77	192,2	s, m	22,56	2.447

Ponto de ebulição, °C	Energias de ionização, kJ·mol⁻¹	Eletro-afinidade, kJ·mol⁻¹	Eletronegatividade	Principais estados de oxidação	Raio atômico, pm	Raio iônico,** pm
2.600	653, 1.592, 2.987	+64	1,7	+2, +3	129	84(2+)
–	581	–	1,3	+3	–	99(3+)
2.600	572, 1.126, 2.200	–	1,2	+3	177	91(3+)
–	640	–	–	+5	139	68(5+)
–	619	<50	1,3	+3	203	98(3+)
445	1.000, 2.251	+200, –532	2,6	–2, +4, +6	104	184(2–)
2.600	589, 1.151, 2.194	<50	1,2	+3	176	89(3+)
2.800	631, 1.235	+18	1,4	+3	164	83(3+)
2.720	707, 1.412	+116	2,0	+2, +4	158	93(2+)
1.380	548, 1.064	+5	0,95	+2	215	116(2+)
1.450	547, 1.085, 2.404	<50	–	+3	204	98(3+)
–	627	–	1,3	+3	–	91(3+)
2.760	759, 1.561, 2.957	+16	1,8	+2, +3	124	82(2+)
–188	1.680, 3.374	+328	4,0	–1	64	133(1–)
280	1.011, 1.903, 2.912	+72	2,2	–3, +3, +5	110	212(3–)
677	400	+44	0,7	+1	270	180(1+)
3.000	592, 1.167, 1.990	<50	1,2	+2, +3	180	97(3+)
2.070	577, 1.979, 2.963	+29	1,6	+1, +3	153	62(3+)
2.830	784, 1.557, 3.302	+116	2,0	+2, +4	122	90(2+)
5.300	642, 1.440, 2.250	0	1,3	+4	159	84(3+)
–	750	–	–	+3	126	80(4+)
–269	2.370, 5.250	<0	–	0	128	–
–253	1.310	+73	2,2	–1, +1	78	154(1–)
2.300	581, 1.139	<50	1,2	+3	177	89(3+)
2.050	556, 1.821	+29	1,8	+1, +3	167	72(3+)
184	1.008, 1.846	+295	2,7	–1, +1, +3, +5, +7	133	220(1–)
4.550	880	+151	2,2	+3, +4	136	75(3+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar, g·mol⁻¹	Estado normal*	Densidade, g·cm⁻³	Ponto de fusão, °C
itérbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Yb	70	173,04	s, m	6,97	824
ítrio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Y	39	88,91	s, m	4,48	1.510
lantânio (em grego *lanthanein*, ficar escondido)	La	57	138,91	s, m	6,17	920
laurêncio (Ernest Lawrence, um físico americano)	Lr	103	262,1	s, m	–	–
lítio (em grego *lithos*, pedra)	Li	3	6,94	s, m	0,53	181
lutécio (*Lutetia*, nome antigo de Paris)	Lu	71	174,97	s, m	9,84	1.700
magnésio (Magnesia, um distrito em Thessaly, Grécia)	Mg	12	24,31	s, m	1,74	650
manganês (em grego e latim *magnes*, magneto)	Mn	25	54,94	s, m	7,47	1.250
meitnério (Lise Meitner)	Mt	109	266	–	–	–
mendelévio (Dmitri Mendeleev)	Md	101	258,10	–	–	–
mercúrio (o planeta Mercúrio, em latim *hydrargyrum*, prata líquida)	Hg	80	200,59	l, m	13,55	–39
molibdênio (em grego *molybdos*, grafite)	Mo	42	95,94	s, m	10,22	2.620
neodímio (em grego *neos* + *didymos*, gêmeo novo)	Nd	60	144,24	s, m	7,00	1.024
neônio (em grego *neos*, novo)	Ne	10	20,18	g, nm	1,44 †	–249
netúnio (o planeta Netuno)	Np	93	237,05	s, m	20,45	640
nióbio (Niobe, filha de Tântalo; ver tântalo)	Nb	41	92,91	s, m	8,57	2.425
níquel (em alemão *Nickel*, diabo, Satã)	Ni	28	58,71	s, m	8,91	1.455
nitrogênio (em grego *nitron* + *genes*, que forma soda)	N	7	14,01	g, nm	1,04 †	–210
nobélio (Alfred Nobel, o fundador dos prêmios Nobel)	No	102	255	s, m	–	–
ósmio (em grego *osme*, um cheiro)	Os	76	190,2	s, m	22,58	3.030
ouro (em anglo-saxão *gold*; em latim *aurum*, ouro)	Au	79	196,97	s, m	19,28	1.064
oxigênio (em grego *oxys* + *genes*, que forma ácidos)	O	8	16,00	g, nm	1,14	–218
paládio (o asteróide Pallas, descoberto quase ao mesmo tempo)	Pd	46	106,4	s, m	12,00	1.554
platina (em espanhol *plata*, prata)	Pt	78	195,09	s, m	21,45	1.772
plutônio (o planeta Plutão)	Pu	94	239,05	s, m	19,81	640
polônio (Polônia)	Po	84	210	s, md	9,40	254

Ponto de ebulição, °C	Energias de ionização, kJ·mol⁻¹	Eletro-afinidade, kJ·mol⁻¹	Eletronegatividade	Principais estados de oxidação	Raio atômico, pm	Raio iônico,** pm
1.500	603, 1.176	<50	–	+3	194	113(3+)
3.300	616, 1.181	+30	1,2	+3	182	106(3+)
3.450	538,1.067,1.850	+50	1,1	+3	188	122(3+)
–	–	–	1,3	+3	–	88(3+)
1.347	519, 7.298	+60	1,0	+1	157	58(1+)
3.400	524, 1.340, 2.022	<50	1,3	+3	172	85(3+)
1.100	736, 1.451	<0	1,3	+2	160	72(2+)
2.120	717, 1.509	<0	1,6	+2, +3, +4, +7	137	91(2+)
–	840	–	–	+2	–	83(2+)
–	635	–	1,3	+3	–	90(3+)
357	1.007, 1.810	–18	2,0	+1, +2	155	112(2+)
4.830	685, 1.558, 2.621	+72	2,2	+4, +5, +6	140	92(2+)
3.100	530, 1.035	<0	1,1	+3	182	104(3+)
–246	2.080, 3.952	0	–	0	–	–
–	597	–	1,4	+5	131	88(5+)
5.000	664, 1.382	+86	1,6	+5	147	69(5+)
2.150	737, 1.753	+156	1,9	+2, +3	125	78(2+)
–196	1.400, 2.856	–7	3,0	–3, +3, +5	74	171(3–)
–	642	–	1,3	+2	–	113(2+)
5.000	840	+106	2,2	+3, +4	135	81(3+)
2.807	890, 1.980	+223	2,5	+1, +3	144	91(3+)
–183	1.310, 3.388	+141, –844	3,4	–2	66	140(2–)
3.000	805, 1.875	+54	2,2	+2, +4	137	86(2+)
3.720	870, 1.791	+205	2,3	+2, +4	139	85(2+)
3.200	585	–	1,3	+3, +4	151	108(3+)
960	812	+174	2,0	+2, +4	167	65(4+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar, g·mol^{-1}	Estado normal*	Densidade, g·cm^{-3}	Ponto de fusão, °C
potássio (de potassa; em latim *kalium* e em árabe *qali*, alcalino)	K	19	39,10	s, m	0,86	64
prata (em anglo-saxão *seolfor*; em latim *argentum*)	Ag	47	107,87	s, m	10,50	962
praseodímio (em grego *prasios* + *didymos*, gêmeos verdes)	Pr	59	140,91	s, m	6,78	935
promécio (Prometheus, o deus grego)	Pm	61	146,92	s, m	7,22	1.168
protactínio (em grego *protos* + *aktis*, primeiro raio)	Pa	91	231,04	s, m	15,37	1.200
rádio (em latim *radius*, raio)	Ra	88	226,03	s, m	5,00	700
radônio (de radium)	Rn	86	222	g, nm	4,40[†]	−71
rênio (em latim *Rhenus*, Reno)	Re	75	186,2	s, m	21,02	3.180
ródio (em grego *rhodon*, rosa; suas soluções aquosas são freqüentemente cor de rosa)	Rh	45	102,91	s, m	12,42	1.963
rubídio (em latim *rubidus*, vermelho-escuro, "excitado")	Rb	37	85,47	s, m	1,53	39
rutênio (em latim *Ruthenia*, Rússia)	Ru	44	101,07	s, m	12,36	2.310
rutherfórdio (Ernest Rutherford)	Rf	104	261,11	–	–	–
samário (de samarsquita, um mineral)	Sm	62	150,35	s, m	7,54	1.060
seabórgio (Glenn Seaborg)	Sg	106	263,12	–	–	–
selênio (em grego *selēnē*, a lua)	Se	34	78,96	s, nm	4,81	220
silício (em latim *silex*, pedra de isqueiro, pederneira)	Si	14	28,09	s, md	2,33	1.410
sódio (em inglês soda; em latim *natrium*)	Na	11	22,99	s, m	0,97	98
tálio (em grego *thallos*, um broto verde)	Tl	81	204,37	s, m	11,87	304
tântalo (Tantalos, figura mitológica grega)	Ta	73	180,95	s, m	16,67	3.000
tecnécio (em grego *technētos*, artificial)	Tc	43	98,91	s, m	11,50	2.200
telúrio (em latim *tellus*, terra)	Te	52	127,60	s, md	6,25	450
térbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Tb	65	158,92	s, m	8,27	1.360
titânio (Titãs, figuras mitológicas gregas, filhos da Terra)	Ti	22	47,88	s, m	4,55	1.660
tório (Thor, deus nórdico do trovão, tempo e colheita)	Th	90	232,04	s, m	11,73	1.700
túlio (*Thule*, nome antigo da Escandinávia)	Tm	69	168,93	s, m	9,33	1.550

Ponto de ebulição, °C	Energias de ionização, kJ·mol^{-1}	Eletro-afinidade, kJ·mol^{-1}	Eletronegatividade	Principais estados de oxidação	Raio atômico, pm	Raio iônico,** pm
774	418, 3.051	+48	0,82	+1	235	138(1+)
2.212	731, 2.073	+126	1,9	+1	144	113(1+)
3.000	523, 1.018	<50	1,1	+3	183	106(3+)
3.300	536, 1.052	<50	–	+3	181	106(3+)
4.000	568	–	1,5	+5	161	89(5+)
1.500	509, 979	–	0,9	+2	223	152(2+)
–62	1.036, 1.930	<0	–	+2	–	–
5.600	760, 1.260	+14	1,9	+4, +7	137	72(4+)
3.700	720, 1.744	+110	2,3	+3	134	75(3+)
688	402, 2.632	+47	0,82	+1	250	149(1+)
4.100	711, 1.617	+101	2,2	+2, +3, +4	134	77(3+)
–	490	–	–	+4	150	67(4+)
1.600	543, 1.068	<50	1,2	+3	180	100(3+)
–	730	–	–	+6	132	86(5+)
685	941, 2.044	+195	2,6	–2, +4, +6	117	198(2–)
2.620	786, 1.577	+134	1,9	+4	118	26(4+)
883	494, 4.562	+53	0,93	+1	191	102(1+)
1.460	590, 1.971	+19	2,0	+1, +3	171	88(3+)
5.400	761	+14	1,5	+5	147	72(3+)
4.600	702, 1.472	+96	1,9	+4, +7	135	97(4+)
990	870, 1.775	+190	2,1	–2, +4	137	221(2–)
2.500	565, 1.112	<50	–	+3	178	93(3+)
3.300	658, 1.310	+7,6	1,5	+4	147	69(4+)
4.500	587, 1.110	–	1,3	+4	180	99(4+)
2.000	597, 1.163	<50	1,2	+3	175	104(3+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar, $g \cdot mol^{-1}$	Estado normal*	Densidade, $g \cdot cm^{-3}$	Ponto de fusão, °C
tungstênio (em sueco *tung* + *sten*, pedra pesada, de volframita)	W	74	183,85	s, m	19,30	3.387
urânio (o planeta Urano)	U	92	238,03	s, m	18,95	1.135
vanádio (Vanadis, figura mitológica escandinava)	V	23	50,94	s, m	6,11	1.920
xenônio (em grego *xenos*, estrangeiro)	Xe	54	131,30	g, nm	3,56 †	–112
zinco (em anglo-saxão *zinc*)	Zn	30	65,37	s, m	7,14	420
zircônio (em árabe *zargun*, cor de ouro)	Zr	40	91,22	s, m	6,51	1.850

Ponto de ebulição, °C	Energias de ionização, kJ·mol^{-1}	Eletro-afinidade, kJ·mol^{-1}	Eletronegatividade	Principais estados de oxidação	Raio atômico, pm	Raio iônico,** pm
5.420	770	+79	2,4	+5, +6	141	62(6+)
4.000	584, 1.420	–	1,4	+6	138	80(6+)
3.400	650, 1.414	+51	1,6	+4, +5	135	61(4+)
−108	1.170, 2.046	<0	2,6	+2, +4, +6	218	190(1+)
907	906, 1.733	+9	1,6	+2	137	83(2+)
4.400	660, 1.267	+41	1,3	+4	160	87(4+)

* O estado normal de oxidação é o estado do elemento à temperatura e pressão normais (20°C e 1 atm); s representa sólido; l, líquido e g, gás; m representa metal, nm, não-metal e md, metalóide.

† A densidade dada é para o líquido.

‡ O sólido sublima.

** A carga está entre parênteses.

2E Os 25 produtos químicos mais produzidos industrialmente nos Estados Unidos em 1998

Os dados de produção são compilados anualmente pela Sociedade Americana de Química e publicados no *Chemical and Engineering News*. Esta tabela está baseada na informação sobre produção em 1998 e foi publicada no número de 28 de junho de 1999. Água, cloreto de sódio e aço inoxidável tradicionalmente não são incluídos e excederiam em importância com relação ao restante se estivessem presentes. Hidrogênio é usado em grande quantidade mas quase sempre *in loco* tão logo preparado.

Classificação	Nome	Produção anual, 10^9 kg	Comentário sobre a fonte
1	ácido sulfúrico	43,2	processo de contato
2	eteno (etileno)	23,6	transformação térmica do petróleo
3	hidróxido de cálcio	20,4	decomposição de pedra calcárla
4	amônia	17,9	processo de Haber
5	hidrogenofosfato de diamônio	14,2	processamento de rochas de fosfato
6	ácido fosfórico	13,1	de rochas de fosfato
7	propeno (propileno)	13,0	transformação térmica de petróleo
8	cloro	11,7	eletrólise
9	enxofre	11,3	extração de minérios pelo processo de Frasch
10	dicloroeteno	11,1	cloração do eteno
11	hidróxido de sódio	10,4	eletrólise de água do mar
12	carbonato de sódio	10,3	mineração
13	ácido nítrico	8,5	processo de Ostwald
14	uréia	8,0	amônia + dióxido de carbono
15	nitrato de amônio	7,8	amônia + ácido nítrico
16	etilbenzeno	5,7	alquilação de benzeno
17	estireno	5,2	desidratação do etilbenzeno
18	cloreto de hidrogênio	4,0	subproduto da cloração de hidrocarbonetos
19	xileno	3,9	transformação catalítica do petróleo
20	óxido etilênico	3,7	adição de O_2 ao eteno
21	dihidrogenofosfato de amônio	3,7	processamento de rochas de fosfato
22	cumeno (isopropilbenzeno)	3,1	alquilação de benzeno
23	1,3-butadieno	1,8	eliminação de hidrogênio do butano
24	acrilonitrila	1,4	HCN + etino
25	potassa*	1,3	mineração, eletrólise

*Potassa refere-se à K_2CO_3, KOH, K_2SO_4, KCl e KNO_3 e é expresso em termos da massa equivalente de K_2O.

APÊNDICE 3 Nomenclatura

3A A nomenclatura dos íons poliatômicos

Carga	Fórmula química	Nome	Número de oxidação do elemento central	Carga	Fórmula química	Nome	Número de oxidação do elemento central
2+	Hg_2^{2+}	mercurila	+1		O_3^-	ozonida	$-\frac{1}{3}$
	UO_2^{2+}	uranila	+6		OH^-	hidróxido	–
	VO^{2+}	vanadila	+4		SCN^-	tiocianato	–
1+	NH_4^+	amônio	–3	2–	C_2^{2-}	carbeto	–1
	PH_4^+	fosfônio	–3		CO_3^{2-}	carbonato	+4
1–	$CH_3CO_2^-$	acetato, etanoato	–		$C_2O_4^{2-}$	oxalato	+3
	HCO_2^-	formiato, metanoato	–		CrO_4^{2-}	cromato	+6
	CN^-	cianeto	+2(C)		$Cr_2O_7^{2-}$	dicromato	+6
	ClO_4^-	perclorato*	+7		O_2^{2-}	peróxido	–1
	ClO_3^-	clorato*	+5		S_2^{2-}	dissulfeto	–1
	ClO_2^-	clorito*	+3		SiO_3^{2-}	metassilicato	+4
	ClO^-	hipoclorito*	+1		SO_4^{2-}	sulfato	+6
	MnO_4^-	permanganato	+7		SO_3^{2-}	sulfito	+4
	NO_3^-	nitrato	+5		$S_2O_3^{2-}$	tiossulfato	+2
	NO_2^-	nitrito	+3	3–	AsO_4^{3-}	arseniato	+5
	N_3^-	azoteto (azida)	$-\frac{1}{3}$		BO_3^{3-}	borato	+3
					PO_4^{3-}	fosfato	+5

*Estes nomes são representativos dos oxiânions de halogênios.

Quando um íon hidrogênio liga-se a um ânion –2 ou –3, adiciona-se "hidrogeno" depois do nome do ânion. Por exemplo, HSO_3^- é hidrogenossulfito.

Se dois íons hidrogênio ligam-se a um ânion –3, adiciona-se "dihidrogênio" depois do nome do ânion. Por exemplo, $H_2PO_4^-$ é um fosfato de dihidrogênio.

Oxiácidos e Oxiânions

Os nomes dos oxiânions e seus ácidos relacionados podem ser determinados observando-se o número de oxidação do átomo central e então referindo-se à tabela à direita. Por exemplo, o nitrogênio em $N_2O_2^{2-}$ tem um número de oxidação +1; como o nitrogênio pertence ao Grupo 15, o íon é um íon hiponitrito.

Número do Grupo					
14	15	16	17	Oxiânion	Oxiácido
–	–	–	+7	per...ato	ácido per ...ico
+4	+5	+6	+5	...ato	ácido ...ico
–	+3	+4	+3	...ito	ácido ...oso
–	+1	+2	+1	hipo...ito	ácido hipo...oso

3B Nomes comuns dos produtos químicos

Muitos produtos químicos têm ganho nomes comuns, muitas vezes como resultado de seu uso por centenas de anos e algumas vezes porque aparecem para o consumidor nos rótulos dos produtos, tais como detergentes, bebidas e antiácidos. As seguintes substâncias são algumas que já tem lugar na liguagem cotidiana.

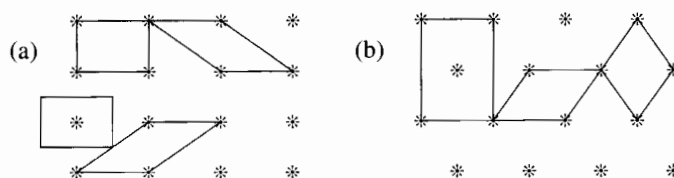
Nome comum	Fórmula	Nome químico
bicarbonato de sódio	$NaHCO_3$	hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio)
alvejante, lavanderia	NaClO	hipoclorito de sódio
bórax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	tetraborato de sódio decahidratado
enxofre	S_8	enxofre
calamina	$ZnCO_3$	carbonato de zinco
giz	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
sais de Epsom	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	sulfato de magnésio heptahidratado
ouro de tolo (pirita)	FeS_2	dissulfeto de ferro(II)
gesso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	sulfato de cálcio dihidratado
óxido de cálcio (cal viva)	CaO	óxido de cálcio
óxido de cálcio (extintor pó)	$Ca(OH)_2$	hidróxido de cálcio
pedra calcária	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
detergente, soda cáustica	NaOH	hidróxido de sódio
mármore	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
leite de magnésia	$Mg(OH)_2$	hidróxido de magnésio
gesso Paris	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	sulfato de cálcio semihidratado
potassa*	K_2CO_3	carbonato de potássio
quartzo	SiO_2	dióxido de silício
sal de cozinha	NaCl	cloreto de sódio
vinagre	CH_3COOH	ácido acético
soda para lavar roupa	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	carbonato de sódio decahidratado

*Potassa também refere-se coletivamente à K_2CO_3, KOH, K_2SO_4, KCl e KNO_3.

3C Nomes comuns dos cátions com números de carga variável

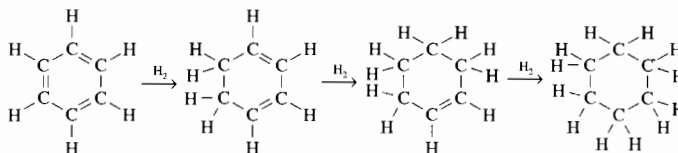
A nomenclatura moderna inclui o número de oxidação dos elementos com estado de oxidação variável nos nomes de seus compostos, tais como em cloreto de cobalto(II). Entretanto, a nomenclatura tradicional, na qual os sufixos -oso e -ico são usados, ainda é encontrada. A tabela seguinte traduz de um sistema ao outro.

Elemento	Cátion	Nome no estilo antigo	Nome moderno
cobalto	Co^{2+}	cobaltoso	cobalto(II)
	Co^{3+}	cobáltico	cobalto(III)
cobre	Cu^{+}	cuproso	cobre(I)
	Cu^{2+}	cúprico	cobre(II)
ferro	Fe^{2+}	ferroso	ferro(II)
	Fe^{3+}	férrico	ferro(III)
chumbo	Pb^{2+}	plumboso	chumbo(II)
	Pb^{4+}	plúmbico	chumbo(IV)
manganês	Mn^{2+}	manganoso	manganês(II)
	Mn^{3+}	mangânico	manganês(III)
mercúrio	Hg_2^{2+}	mercuroso	mercúrio(I)
	Hg^{2+}	mercúrico	mercúrio(II)
estanho	Sn^{2+}	estanhoso	estanho(II)
	Sn^{4+}	estânico	estanho(IV)

5.29 (a) intersticial; o raio atômico do nitrogênio (74 pm) é muito menor que o do ferro (128 pm). (b) O ferro temperado (nitrato) torna-se mais duro e mais forte, com uma condutividade elétrica mais baixa.
5.31 É metálico paralelo aos planos; é semicondutor perpendicular aos planos.
5.33 (a) 1 Cs^+, 1 Cl^-, 1 fórmula unitária; (b) 2 íons Ti^{4+}, 4 íons O^{2-}, 2 fórmulas unitárias. O número de coordenação do Ti^{4+} é 6 e para o O^{2-} é 3
5.35 $YBa_2Cu_3O_7$
5.37 (a) 8; (b) 6; (c) 6
5.39 3,36 $g{\cdot}cm^{-3}$; (b) 4,67 $g{\cdot}cm^{-3}$
5.41 10
5.43 A glicose se manterá como sólido devido às forças de London, às interações dipolo-dipolo e às ligações de hidrogênio; a benzofenona será mantida como sólido pelas interações dipolo-dipolo e pelas forças de London; o metano será mantido apenas pelas forças de London. As forças de London são mais fortes na benzofenona, mas a glicose pode ter ligação de hidrogênio, que é uma interação mais forte e domina as forças intermoleculares. O metano tem poucos elétrons, de forma que possui somente forças de London fracas. (b) Poderemos esperar que os pontos de fusão aumentem na ordem seguinte CH_4 (ponto de fusão = –182ºC) < benzofenona (ponto de fusão = 48ºC) < glicose (ponto de fusão = 148–155ºC).
5.45 Uma forma de nitreto de boro; dióxido de silício
5.47 Há muitas maneiras destas moléculas rodarem e dobrarem-se, para que não permaneçam como bastões. Quando a molécula está estirada, o esqueleto molecular fica como um bastão, mas as moléculas tendem a enrolar-se sobre si mesmas, destruindo assim qualquer possibilidade de uma ordem de longo alcance com suas moléculas vizinhas. Esta flexibilidade é parcialmente devida ao fato de que as moléculas têm somente ligações simples, que permitem que rotem sobre todas as ligações; então a molécula pode adotar muitas configurações. Se ligações múltiplas estão presentes, a ligação é mais rígida.
5.49 O uso de solventes não-polares, tais como hexano ou benzeno, e um soluto polar poderia dar origem à formação de micelas inversas.
5.51 O xenônio tem forças de London mais fortes. (b) A água tem ligação de hidrogênio. (c) O dimetilpropano forma uma molécula esférica e compacta, que experimenta forças de London mais fracas que as da molécula de pentano linear
5.53 (a) 2,8 Cu:1 Ni; (b) 16,1 Sn:1,2 Sb:1 Cu;
(c) 2,3 Bi:1,1 Cd:1,1 Pb: 1 Sn
5.55 (a) $5{,}61 \times 10^{18}$ celas unitárias; (b) $3{,}73 \times 10^{-5}$ mol
5.57 (a) fcc; (b) 12
5.59 $r = (6{,}65 \times 10^{-9})\,(M/d)^{1/3}$, onde M é a massa molar e d a densidade. Neônio, 170 pm; argônio, 203 pm; criptônio, 225 pm; xenônio, 239 pm; radônio, 246 pm
5.61 21,0 $g{\cdot}cm^{-3}$
5.63 (a) +2,36; (b) fração de Ti^{3+} = 0,36, fração de Ti^{2+} = 0,64
5.65 (a) verdadeira; (b) falsa; (c) verdadeira; (d) falsa
5.67 4,25 $g{\cdot}cm^{-3}$
5.69 Há várias maneiras de desenhar celas unitárias que se repetem para gerar a rede inteira. Alguns exemplos são apresentados a seguir. A escolha da cela unitária é determinada por convenções que estão fora do contexto deste livro. A menor cela unitária indica que toda a simetria presente na rede é tipicamente a escolhida.

5.71 Em um sal como o cloreto de sódio ou o brometo de sódio, todas as interações são iônicas. No acetato de sódio ou no metóxido de sódio, entretanto, os ânions orgânicos $CH_3CO_2^-$ e CH_3O^- têm cargas negativas localizadas sobre os átomos de oxigênio, que são mais eletronegativos. A parte da molécula referente ao carbono poderá interagir com outras partes do cristal via forças de London mais que por interações iônicas. Em geral, os sais orgânicos sólidos não são tão pesados como as substâncias iônicas puras e podem ter pontos de fusão mais baixos.
5.73 A sílica fundida, também conhecida como quartzo fundido, é predominantemente formada de SiO_2, com algumas poucas impurezas. Este vidro é o mais refratário, o que significa que pode ser usado em temperaturas mais altas. Os recipientes de quartzo são usados rotineiramente para reações que precisam ser realizadas em temperaturas até 1.000ºC. Vycor, que é composto com 96% de SiO_2, pode ser usado até aproximadamente 900ºC, e os vidros de borossilicato comuns, até aproximadamente 550ºC porque estes vidros fundem em temperaturas mais baixas assim outros materiais que tem menor teor de SiO_2. Os vidros de borossilicato são comumente usados (Pyrex ou Kimax) porque têm pontos de fusão (amolecimento) mais baixos, podem ser mais facilmente moldados para diferentes tipos de objetos de vidro, tais como balões, béqueres e outros tipos de recipientes para laboratório.
5.75 MA_2
5.77 Como os ânions bissulfato ocupam espaços entre os planos das camadas de grafite, podem separar as camadas mais do que estão separadas no grafite puro. A condução entre as camadas será reduzida. A condução dentro das camadas, entretanto, é aumentada pois a oxidação parcial produz alguns espaços vazios nos orbitais moleculares delocalizados, que se estendem sobre todas as folhas de grafite. A presença destes espaços vazios torna mais fácil a migração dos elétrons pelo sólido ao longo da rede planar de carbonos
5.79 (a) 546 pm; (b) 236 pm; (c) boa concordância, a soma dos raios = 233 pm
5.81 $5{,}30 \times 10^5$ camadas
5.83 5.074º

Capítulo 6

6.1 (a) isolado; (b) fechado; (c) isolado
6.3 1.020 kJ
6.5 (a) –30 kJ; (b) trabalho realizado pelo sistema
6.7 7.000 kJ
6.9 1.626 kJ
6.11 + 7 kJ
6.13 (a) –226 J; (b) –326 J
6.15 (a) 12,1 kJ; (b) 5,89 kg
6.17 (a) 155 kJ; (b) 91%
6.19 25ºC
6.21 14,8 $kJ{\cdot}(ºC)^{-1}$

6.23 (a) 305 J; (b) 507 J; (c) algum calor extra vai para a vizinhança na forma de trabalho de expansão.
6.25 NO_2. A capacidade calorífica aumenta com a complexidade molecular porque quanto mais átomos em uma molécula, mais ligações podem absorver a energia.
6.27 (a) –19,4 J; (b) –11,7 J
6.29 (a) 8,21 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) 43,5 $kJ{\cdot}mol^{-1}$;
6.31 (a) 226 kJ; (b) 203 kJ
6.33 21,9 kJ
6.35 (a) 72 kJ; (b) 149 kJ; (c) 184 g
6.37 (a) $2{,}5 \times 10^2$ g; (b) $1{,}3 \times 10^5$ kJ
6.39 267 kJ
6.41 (a) –286 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (b) –257 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (c) + 227 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (d) –1 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.43 +1,90 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.45 –197,78 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.47 –1,775 $MJ{\cdot}mol^{-1}$
6.49 –312 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.51 –184,6 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.53 (a) $K(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow KClO_3(s)$, $\Delta H° = -397{,}73$ kJ;
(b) $2\,C(gr) + \frac{5}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2NCH_2COOH(s)$, $\Delta H° = -532{,}9$ kJ;
(c) $2\,Al(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s), \Delta H° = -1.675{,}7$ kJ
6.55 +11,3 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.57 –444 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.59 (a) –15,4 kJ; (b) –128,5 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.61 (a) –138,18 kJ; (b) +752,3 kJ; (c) –38,7 kJ
6.63 3.011 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.65 (a) 2.564 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) 6.182 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.67 $\Delta H_f(MgCl_2) = -644\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta H_f(MgCl) = -60\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
A formação de $MgCl_2$ é muito mais exotérmica que a de MgCl, de forma que espera-se que $MgCl_2$ seja mais estável que MgCl.
6.69 (a) +248 kJ; (b) –45 kJ; (c) –115 kJ
6.71 228 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ mais estável
6.73 (a) 33,93 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) 30,94 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) Embora estes valores pareçam próximos, as capacidades caloríficas não são estritamente constantes com a temperatura.
6.75 (a) e (b) $w = \Delta U - q = 400\ J - 600\ J = -200\ J$. O trabalho foi realizado pelo sistema.
6.77 88,7 kJ
6.79 (a) 53 g; (b) 9,4 h
6.81 3 g
6.83 31,2°C
6.85 (a) $CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$; (b) 3,23 g; (c) –239 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.87 (a) +131,29 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, endotérmica; (b) 623 kJ
6.89 –2.987 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.91 (a) A entalpia de combustão de $H_2(g)$ é a mesma que a entalpia de formação da água líquida: $\Delta H_f°(H_2O,l) = -285{,}84$ $kJ{\cdot}mol^{-1}$, enquanto que a entalpia de combustão do octano é –5.471 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. O calor liberado por grama de H_2 é –285,84 $kJ{\cdot}mol^{-1} \div 2{,}0158\ g{\cdot}mol^{-1} = -141{,}80\ kJ{\cdot}g^{-1}$, enquanto que a do octano é $-5.471\ kJ{\cdot}mol^{-1} \div 114{,}23\ g{\cdot}mol^{-1} = -47{,}89\ kJ{\cdot}g^{-1}$. O hidrogênio produz mais calor por grama que o líquido orgânico, e poderia ser significativamente mais limpo na queima. (b) O uso do hidrogênio como combustível está limitado aos seus problemas de armazenamento. Normalmente, o hidrogênio está na forma de gás, e o seu uso como combustível requer que se tenha uma grande quantidade de hidrogênio sob pressão. Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas para criar tanques reservatórios de hidrogênio seguros mas econômicos (certos metais tais como Pd absorvem hidrogênio). A segurança é o item principal, pois $H_2(g)$ pode reagir explosivamente com o ar. Este perigo é uma séria preocupação com relação a automóveis envolvidos em acidentes.
6.93 (a) +6,19 kJ; (b) –3.135,5 kJ; (c) –3.141,7 kJ
6.95 (a) –1,31 kJ; (b) –52,6 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.97 (a)

(b) –372 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) –205 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) A hidrogenação do benzeno é muito menos exotérmica que a predita pelas estimativas a partir das entalpias de ligação. Em parte, pode ser devido à imprecisão inerente ao uso de valores médios, mas a diferença é tão grande que esta não pode ser a explicação completa. Como esperado, a energia da ressonância do benzeno o torna mais estável que o esperado pelo tratamento como um conjunto de três ligações duplas isoladas e três ligações simples isoladas. A diferença entre estes valores (–205 kJ – (–372 kJ) = 167 kJ) é uma medida de como o benzeno é muito mais estável do que o predito pelas estruturas de Kekulé.
6.99 689 $kJ{\cdot}mol^{-1}$
6.101 (a) +2.326 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) a entalpia de ligação calculada é +3547 kJ; (c) *mais* estável por 1.221 kJ que o predito pelo modelo de ligações isoladas; (d) 1.121 kJ ÷ 60 = 20 kJ por átomo de carbono; (e) 150 kJ ÷ 6 = 25 kJ por átomo de carbono; (f) Embora a comparação da estabilização do benzeno com C_{60} deva ser tratada com cuidado, parece haver uma estabilização ligeiramente menor por átomo de carbono no C_{60} que no benzeno. Este resultado se ajusta às expectativas, pois a molécula de C_{60} é forçada por sua geometria a curvar-se. Então, a sobreposição dos orbitais *p* (que dão origem à delocalização que resulta na ressonância) não serão tão favoráveis quanto na molécula planar do benzeno. Além disso, os átomos de C no C_{60} são forçados a hibridizar parcialmente como sp^3, pois não podem ser rigorosamente planares como requerido pela hibridizacão sp^2.

Capítulo 7

7.1 (a) HBr; (b) NH_3; (c) $I_2(l)$; (d) 1,0 mol de Ar(g) a 1,00 atm.
7.3 $C(s) < H_2O(s) < H_2O(l) < H_2O(g)$, os átomos de C são mantidos mais firmemente no estado sólido que as moléculas de H_2O sólida. A entropia de H_2O aumenta à medida que passa de sólido para líquido para gás, pois as moléculas vão aumentando a desordem.
7.5 (a) diminui, o número de mols de gás diminui; (b) diminui, o estado gasoso é mais desordenado que o estado sólido; (c) diminui, em temperaturas mais altas o movimento molecular, e, portanto, a desordem, aumenta.
7.7 (a) bromo, porque está líquido; (b) penteno, porque tem uma flexibilidade molecular maior; (c) eteno, pois é um gás e o polietileno é um sólido
7.9 (a) –22,0 $J{\cdot}K^{-1}$; (b) +134 $J{\cdot}K^{-1}$

7.11 (a) $-163{,}34\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. A variação de entropia é negativa pois o número de mols de gás diminuiu 1,5. Observe que as entropias absolutas dos elementos são diferentes de zero e que a entropia da reação de formação de um composto também é diferente de zero. (b) $-86{,}5\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. A variação de entropia é negativa pois o número de mols de gás diminuiu 0,5. (c) $+160{,}6\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. A variação de entropia é positiva pois o número de mols de gás aumentou em 1. (d) $-36{,}8\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Não é imediatamente óbvio, mas os quatro mols de produtos sólidos estão mais ordenados que os quatro mols de reagentes sólidos.
7.13 (a) $+4{,}51\ J{\cdot}K^{-1}$; (b) $+2{,}71\ J{\cdot}K^{-1}$
7.15 $85{,}4\ J{\cdot}K^{-1}$
7.17 CH_3D. O deutério é similar em tamanho ao próton, portanto a substituição do hidrogênio no metano poderia não ocasionar uma mudança muito significativa na rede cristalina. Entretanto, sua presença permitiria quatro orientações moleculares diferentes no sólido, pois a posição do átomo de D poderia estar em qualquer posição que o átomo de H ocupava na molécula original de metano. Este aumento da desordem daria a CH_3D uma maior entropia residual em 0 K.
7.19 (a) 290 K; (b) o ponto de ebulição do etanal é 20,8°C ou 293,9 K; (c) estes valores estão em ótima concordância; (d) as diferenças aparecem em parte pela medida da entropia e entalpia de vaporização no ponto de ebulição ser um pouco diferente dos valores calculados em 298 K, mas o ponto de ebulição do etanal não é 298 K.
7.21 (a) 253 K; (b) 248 K, concordância razoável
7.23 (a) $\Delta S = +3{,}68\ J{\cdot}K^{-1}$. Para um processo reversível, $\Delta S_{tot} = 0$; portanto, $\Delta S_{viz} = -\Delta S = -3{,}68\ J{\cdot}K^{-1}$; (b) $\Delta S = +3{,}68\ J{\cdot}K^{-1}$; $\Delta S_{viz} = 0$; $\Delta S_{tot} = +3{,}68\ J{\cdot}K^{-1}$
7.25 (a) $+5 \times 10^3\ J{\cdot}K^{-1}$; (b) $+3 \times 10^{-3}\ J{\cdot}K^{-1}$; (c) $+5{,}7\ J{\cdot}K^{-1}$
7.27 (a) $+0{,}341\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}s^{-1}$; $+29{,}5\ kJ{\cdot}K^{-1}{\cdot}dia^{-1}$; (c) menor; pois na equação $\Delta S = \dfrac{-\Delta H}{T}$, se T aumenta, ΔS diminui.
7.29 (a) $+0{,}02\ J{\cdot}K^{-1}$; (b) $+0{,}01\ J{\cdot}K^{-1}$; (c) A variação de entropia é menor em temperaturas mais altas pois a matéria é mais caótica.
7.31 $-6{,}58\ J{\cdot}K^{-1}$. A variação total na entropia será negativa, portanto prevemos que o processo não será espontâneo.
7.33 As reações exotérmicas tendem a ser espontâneas pois o resultado é um aumento na entropia das vizinhanças. Usando a relação matemática $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$, é claro que se ΔH_r é maior que ΔS_r, a reação será, em geral, espontânea.
7.35 (a) $\Delta S_{viz} = -73\ J{\cdot}K^{-1}$, $\Delta S_{sistema} = +73\ J{\cdot}K^{-1}$;
(b) $\Delta S_{viz} = -29\ J{\cdot}K^{-1}$, $\Delta S_{sistema} = +29\ J{\cdot}K^{-1}$;
(c) $\Delta S_{viz} = +29\ J{\cdot}K^{-1}$, $\Delta S_{sistema} = -29\ J{\cdot}K^{-1}$
7.37 (a) $\Delta H_r° = -235{,}8\ kJ{\cdot}mol^{-1}$;
$\Delta S_r° = -133{,}17\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta G_r° = -195{,}8\ kJ{\cdot}mol^{-1}$;
(b) $\Delta H_r° = +11{,}5\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta S_r° = -149{,}7\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$;
$\Delta G_r° = +56{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) $\Delta H_r° = -57{,}20\ kJ{\cdot}mol^{-1}$;
$\Delta S_r° = -175{,}83\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta G_r° = -4{,}80\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
Para (a) e (b), $\Delta G_r°$ calculado a partir das energias livres padrão de formação é a mesma. Para (c) o valor está próximo, $-4{,}73\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.
7.39 (a) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$;
$\Delta G_r° = -16{,}49\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$;
$\Delta G_r° = -228{,}58\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) $C(s,grafite) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$;
$\Delta G_r° = -137{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) ; $\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$;
$\Delta G_r° = +51{,}32\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
7.41 (a) $-141{,}74\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, espontânea;
(b) $+130{,}41\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, não-espontânea;
(c) $+33{,}1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, não-espontânea;
(d) $-10.590{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, espontânea;
7.43 (a) e (d) são termodinamicamente estáveis com respeito aos elementos, enquanto que (b) e (c) são instáveis.
7.45 (a) menos estável; (b) mais estável; (c) mais estável; (d) mais estável
7.47 $\Delta G_r° = -133{,}41\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta S_r° = -36{,}81\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. A reação tem uma tendência a ocorrer a 25°C, mas a tendência diminui com o aumento da temperatura pois $\Delta S°$ é um número negativo.
7.49 (a) $-98{,}42\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, espontânea abaixo de 612,9 K;
(b) $-283{,}7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, espontânea em todas as temperaturas;
(c) $+3{,}082\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, não-espontânea em todas as temperaturas.
7.51 A molécula de Cl_2 não tem somente energia translacional mas também energia rotacional e vibracional. A desordem devido a esta energia contribui para a desordem na energia global. A molécula também tem duas vezes mais átomos que Cl. Entretanto, a matéria é mais organizada na molécula, e então a entropia molar da molécula não é duas vezes a do átomo.
7.53 (a) A entropia deveria diminuir pois o número de moléculas do gás é menor no lado dos produtos na reação. (b) A entropia deveria aumentar pois a dissolução do fosfato de cobre sólido irá aumentar a aleatoriedade dos íons fosfato e cobre. (c) A entropia deveria diminuir porque o número total de mols diminui.
7.55 (a) $\Delta S_r° = +125{,}8\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta H_r° = -196{,}10\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta G_r° = -233{,}56\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $\Delta S_r° = -395{,}4\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta H_r° = -758{,}86\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta G_r° = -640{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
7.57 (a) $+30\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $-11\ J{\cdot}K^{-1}$
7.59 Pb, $+8{,}5\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; Hg, $+9{,}8\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; Na, $+7{,}1\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Estes números são razoavelmente próximos mas claramente muito menores que o valor associado com a regra de Trouton.
7.61 $\Delta G_r° = -391{,}6$ kJ. Como $\Delta G_r°$ é negativo, o processo é espontâneo a 25°C.
7.63 (a) $+91{,}4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) 980 K
7.65 +0,44 L, expansão
7.67 (a) Como a variação de entropia para dissolução é positiva, a variação de entropia das vizinhanças deve ser um número negativo $\left(\Delta S_{viz}° = -\dfrac{\Delta H_{sistema}°}{T}\right)$. Como os processos espontâneos são acompanhados por um aumento na entropia, a variação na entalpia não favorece o processo de dissolução. (b) Para o processo ser espontâneo (pois ele ocorre facilmente, sabemos que é espontâneo), a variação de entropia dos sistema deve ser positiva. (c) A desordem posicional é dominante. (d) Como as vizinhanças participam no processo da solução somente como uma fonte de calor, a variação de entropia das vizinhanças é principalmente um resultado da dispersão do movimento térmico. (e) A força responsável pela dissolução é a dispersão da matéria, que resulta em uma ΔS global positiva.
7.69 $\Delta H° = +1{,}895\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta S° = -3{,}363\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta G° = +2{,}900\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. O grafite tem uma estrutura molecular delocalizada como a do benzeno, enquanto que, no diamante, todos os carbonos estão ligados a quatro outros carbonos em uma rede muito rígida. A delocalização proporciona uma entropia maior ao grafite.
7.71 Todos os dados correspondem a íons aquosos. Como os íons não podem, de fato, ser separados e medidos independentemente,

um ponto referencial que se define como $S_m°(H^+,aq) = 0$ foi estabelecido. Esta definição é usada para calcular as entropias-padrão para os outros íons. O fato de que seus valores são negativos origina-se em parte porque o íon $M(H_2O)_x^{n+}$ é mais ordenado que o íon isolado e as moléculas de solvente ($M^{n+} + xH_2O$).

7.73 Nesta reação, esperamos que a variação na entalpia seja bem próxima a 0 (não deve ser exatamente 0) pois o número e os tipos de ligações que são quebradas são iguais ao número e aos tipos de ligações que são formadas. A variação de energia livre deveria ser dominada pela variação de entropia da reação. Esperamos que a variação de entropia da reação seja positiva pois espera-se que o complexo misto $InCl_2Br$ tenha uma desordem maior que uma molécula composta de íons haletos todos do mesmo tipo, InX_3. Conseqüentemente, prevemos um valor positivo para $\Delta S°$ e então um valor negativo para $\Delta G_r°$.

7.75 (a) a 298 K, $\Delta G_r° = +8{,}57$ kJ·mol^{-1}; a 373 K, $\Delta G° = -0{,}35$ kJ·mol^{-1}; a 423 K, $\Delta G_r° = -6{,}29$ kJ·mol^{-1}. (b) O valor a 100°C deveria ser exatamente 0, pois este é o ponto de ebulição normal da água. Neste ponto, esperamos que a vaporização ocorra e passe de não-espontânea a espontânea. (c) A discrepância aparece pois os valores de entalpia e entropia calculados a partir de tabelas não são rigorosamente constantes com a temperatura. Valores mais exatos poderiam ser obtidos usando a entalpia e a entropia de vaporização reais, medidas no ponto de ebulição.

7.77 $\Delta G_r°$ para a desidrogenação do ciclohexano para o benzeno é +97,6 kJ·mol^{-1}. Se a reação está acoplada à hidrogenação do eteno: $C_6H_{12}(l) + 3\ C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l) + 3\ C_2H_6(g)$; $\Delta G_r°$ torna-se favorável com um valor de −205,13 kJ·mol^{-1}.

7.79 (a) **1** → **2**: $\Delta G_r° = -2{,}89$ kJ·mol^{-1}; $\Delta H_r° = -4{,}18$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = -4{,}33$ J·K^{-1}·mol^{-1}; **1** → **3**: $\Delta G_r° = -7{,}79$ kJ·mol^{-1}; $\Delta H_r° = -9{,}91$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = -7{,}11$ J·K^{-1}·mol^{-1}; **2** → **3**; $\Delta G_r° = -4{,}90$ kJ·mol^{-1}; $\Delta H_r° = -5{,}73$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = -2{,}78$ J·K^{-1}·mol^{-1}; (b) O mais estável dos três componentes é 2-metilpropeno pois tem a energia livre padrão de formação mais baixa. (c) $S_m°(\mathbf{1}) > S_m°(\mathbf{2}) > S_m°(\mathbf{3})$

7.81 (a) $HCOOH(l) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$; $\Delta H_r° = +31{,}21$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = +215{,}47$ J·K^{-1}·mol^{-1}; $T = 145$ K; (b) $CH_3COOH(l) \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$; $\Delta H_r° = +16{,}18$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = +240{,}2$ J·K^{-1}·mol^{-1}; $T = 67$ K; (c) $C_6H_5COOH(s) \rightarrow C_6H_6(l) + CO_2(g)$; $\Delta H_r° = +40{,}49$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = +219{,}4$ J·K^{-1}·mol^{-1}; $T = 185$ K; (d) As reações são conduzidas pelo aumento na entropia na produção de gás pois a entalpia da reação em todos os casos é endotérmica.

Capítulo 8

8.1 O equilíbrio dinâmico é uma condição na qual o processo direto e seu inverso ocorrem simultaneamente em taxas iguais. O processo ocorre em nível molecular; o sistema macroscópico parece inalterado. No equilíbrio estático, não ocorre processo em nível algum.

8.3 0,017 g de H_2O

8.5 $1{,}8 \times 10^3$ g

8.7 (a) 99,2°C; (b) 99,7°C

8.9 (a) 28,3 kJ·mol^{-1}; (b) 91,2 J·K^{-1}·mol^{-1}; (c) +1,1 kJ·mol^{-1}; (d) 36°C

8.11 (a) 25,6 kJ·mol^{-1}; (b) 87,4 J·K^{-1}·mol^{-1}; (c) $7{,}6 \times 10^2$ Torr

8.13 75 Torr

8.15 (a) vapor; (b) líquido; (c) vapor; (d) vapor

8.17 (a) 2,4 K; (b) aproximadamente 10 atm; (c) 5,5 K; (d) não

8.19 Em pressões mais baixas que a do ponto triplo, hélio-I e hélio-II líquidos estão em equilíbrio com gás hélio; em pressões mais altas que a do ponto triplo, hélio-I e hélio-II líquidos estão em equilíbrio com hélio sólido. (b) hélio-I

8.21 Seu ponto triplo é mais alto que a temperatura ambiente. A partir desta informação, nenhuma conclusão pode ser obtida acerca de sua pressão no ponto triplo.

8.23 (a) água; (b) benzeno; (c) água

8.25 (a) hidrofílica, pois NH_2 é polar e tem um par isolado e átomos de H que podem participar na ligação de hidrogênio com as moléculas de água; (b) hidrofóbica, pois o grupo CH_3 não é muito polar; (c) hidrofóbica, porque a ligação C—Br não é muito polar; (d) hidrofílica, pois o grupo ácido carboxílico tem pares isolados sobre o oxigênio e um próton ácido que podem participar na ligação de hidrogênio com as moléculas de água.

8.27 (a) $6{,}4 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; (b) $1{,}5 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}; (c) $2{,}3 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}

8.29 0,59 L

8.31 (a) Pela lei de Henry, a concentração de CO_2 na solução será duplicada. (b) Não ocorrerá mudança alguma no equilíbrio; a pressão parcial de CO_2 fica inalterada e a concentração inalterada.

8.33 (a) 4 ppm; (b) 0,1 atm; (c) 0,5 atm

8.35 As entalpias de hidratação para íons de mesma carga dentro de um grupo de elementos tornam-se menos negativas descendo no grupo. Esta tendência ocorre de forma paralela com o aumento do tamanho do íon. A energia de hidratação é uma interação íon-dipolo, de forma que será maior para íons menores com alta densidade de carga.

8.37 (a) negativa; (b) $Li_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Li^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ + calor; (c) entalpia de hidratação

8.39 (a) $+6{,}7 \times 10^2$ J; (b) -6×10 J; (c) −24,7 kJ; (d) $+3{,}21 \times 10^3$ J

8.41 −51 kJ·mol^{-1}

8.43 Todas as entalpias de solução são positivas. As dos cloretos de metais alcalinos aumentam à medida que o cátion fica maior e menos fortemente hidratado pela água. Todos os cloretos de metais alcalinos são solúveis em água, mas o AgCl não. O AgCl tem uma entalpia de solução positiva, relativamente grande. Quando a dissolução é altamente endotérmica, um pequeno aumento na desordem devido à formação da solução pode não ser suficiente para compensar a diminuição na desordem das vizinhanças e a solução não se forma. Este é o caso do AgCl.

8.45 (a) 684 Torr; (b) 758 Torr

8.47 (a) 4,57 Torr; (b) 354,0 Torr; (c) 0,18 Torr

8.49 (a) 0,052; (b) 115 g·mol^{-1}

8.51 (a) 0,051°C, 100,051°C; (b) 0,22°C; 100,22°C; (c) 0,090°C; 100,090°C

8.53 (a) 100,34°C; (b) 81,0°C

8.55 $1{,}7 \times 10^2$ g·mol^{-1}

8.57 (a) 0,19°C, −0,19°C; (b) 0,82°C, −0,82°C; (c) 0,172°C, −0,172°C

8.59 $1{,}8 \times 10^2$ g·mol^{-1}

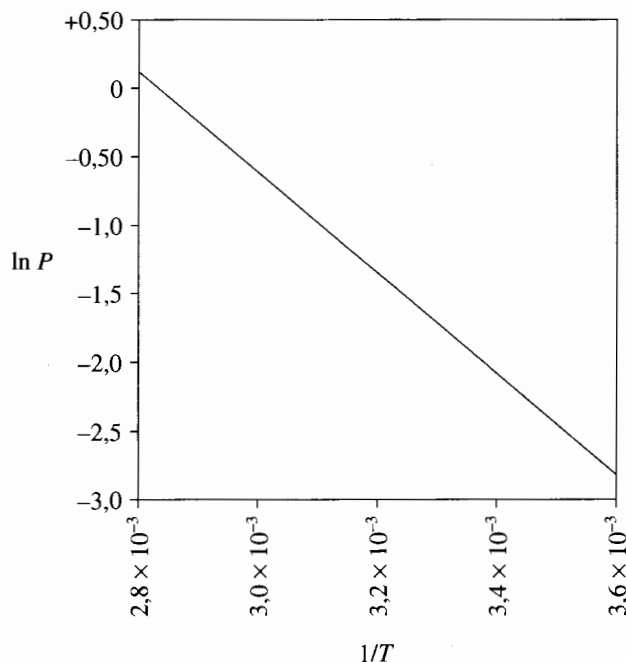
8.61 (a) 1,7°C; (b) 1,63 mol·kg^{-1}; (c) 0,209 mol

8.63 (a) 1,84; (b) 0,318 mol·kg^{-1}; (c) 83,8%

8.65 −0,20°C

8.67 (a) 0,24 atm; (b) 48 atm; (c) 0,72 atm

8.69 $2,0 \times 10^3$ g·mol^{-1}
8.71 $3,4 \times 10^3$ g·mol^{-1}
8.73 (a) 1,2 atm; (b) 0,048 atm ou 37 Torr; (c) $8,3 \times 10^{-5}$ atm
8.75 (a) $P = 78,2$ Torr, $x_{benzeno} = 0,91$, $x_{tolueno} = 0,09$;
(b) $P = 43,0$ Torr, $x_{benzeno} = 0,469$, $x_{tolueno} = 0,531$
8.77 63 g
8.79 A lei de Raoult se aplica para a pressão de vapor da mistura, um desvio positivo significa que a pressão de vapor é mais alta que a esperada para uma solução ideal. Um desvio negativo significa que a pressão de vapor é menor que a esperada para uma solução ideal. Um desvio negativo ocorrerá para interações entre moléculas diferentes que são um pouco mais fortes que as interações entre as moléculas de mesma espécie. (a) Para metanol e etanol, esperamos que os tipos de atrações moleculares na mistura sejam similares aos dos componentes líquidos, prevê-se então uma solução ideal. (b) Para HF e H_2O, a possibilidade de ligações de hidrogênio intermoleculares entre água e HF sugere que um desvio negativo poderia ser observado, o que é o caso. HF e H_2O formam um azeótropo que tem ebulição a 111°C, uma temperatura mais alta que as dos pontos de ebulição do HF (19,4°C) ou da água. (c) Como o hexano é não-polar e a água é polar com ligação de hidrogênio, esperamos que a mistura dos dois exiba um desvio positivo (as interações entre as moléculas diferentes seria mais fraca que as forças intermoleculares entre moléculas semelhantes). O hexano e a água formam um azeótropo que tem ebulição a 61,6°C, uma temperatura abaixo dos pontos de ebulição do hexano ou da água.
8.81 (a) mais forte; (b) baixa; (c) alta; (d) mais fraca; (e) fraca, baixa; (f) baixa; (g) forte, alta
8.83 (a, b) A viscosidade e a tensão superficial diminuem com o aumento da temperatura. Em temperaturas altas, as moléculas afastam-se facilmente de seus vizinhos pelo aumento de sua energia cinética. (c, d) A taxa de evaporação e a pressão de vapor aumentam com o aumento da temperatura pois a energia cinética das moléculas aumenta com a temperatura e as moléculas têm mais facilidade para escapar na fase gasosa.
8.85 Se a pressão externa é diminuída, a água ferve a uma temperatura mais alta. A temperatura de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor se iguala à pressão externa. A pressão de vapor aumenta com a temperatura. Se a pressão externa é reduzida, a pressão de vapor da água atingirá aquele valor a uma temperatura mais baixa; então a diminuição da pressão externa diminui a temperatura de ebulição
8.87 (a) 17,7 kJ·mol^{-1}; (b) 84 J·K^{-1}·mol^{-1}; (c) –7,3 kJ·mol^{-1};(d) 211 K
8.89 (a) 28,6 kJ·mol^{-1}; (b) 90,6 J·K^{-1}·mol^{-1}; (c) 1,6 kJ·mol^{-1}; (d) 0,53 atm ou $4,0 \times 10^2$ Torr
8.91 0,19 atm ou $1,5 \times 10^2$ Torr
8.93 Um aumento da pressão poderia levar CO_2 a uma região de sólido.
8.95 (a) 78,5%; (b) Um pouco do vapor de água poderia condensar como orvalho ou neblina.
8.97 (a) 5,54 g; (b) 29 g
8.99 (a) 0,497 mol·L^{-1}; (b) 17,4 Torr; (c) 100,28°C
8.101 a 30°C, 31,25 Torr; a 100°C, 747 Torr; a 0°C, 4,50 Torr
8.103 (a) $1,5 \times 10^2$ g·mol^{-1}; ((b) $C_6H_4Cl_2$; (c) A massa molar real é 146,99 g·mol^{-1}
8.105 (a) $C_9H_{13}O_3N$; (b) $1,8 \times 10^2$ g·mol^{-1}; (c) $C_9H_{13}O_3N$
8.107 $2,5 \times 10^5$ g·mol^{-1}
8.109 As soluções hipotônicas provocarão um fluxo resultante do solvente para as células para igualar a pressão osmótica. As células arrebentam e morrem (hemólise). As soluções hipertônicas provocarão um fluxo resultante do solvente para fora das células para igualar a pressão osmótica. As células murcharão e morrerão.
8.111 Como a massa molar = $(iRTm_{soluto}) / (\Pi \times V_{solução})$, a determinação da massa molar de um soluto requer uma medida da massa, volume, temperatura e pressão osmótica. As pressões osmóticas geralmente são grandes e podem ser determinadas quase exatamente, então resultam em massas molares exatas. As elevações do ponto de ebulição e os abaixamentos do ponto de congelamento são usualmente pequenos e não muito precisos, então as determinações das massas molares baseadas nessas medidas geralmente não são muito exatas.
8.113 (a) $3,3 \times 10^2$ Torr; $x_{dietil\ éter} = 0,34$, $x_{etil\ metil\ éter} = 0,66$;
(b) 419 Torr; $x_{dietil\ éter} = 0,162$; $x_{etil\ metil\ éter} = 0,838$
8.115 (a) Pressão parcial de etanol = 58,9 Torr pois um pouco de etanol será condensado para restabelecer a condição de equilíbrio. (b) $1,44 \times 10^3$ Torr
8.117 Quando uma gota de solução aquosa que contém de $Ca(HCO_3)_2$ penetra nos tetos das cavernas, encontra uma situação na qual a pressão parcial de CO_2 é reduzida e a reação $Ca(HCO_3)_2(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$ ocorre. A concentração de CO_2 diminui e o CO_2 escapa como gás, com $CaCO_3$ precipitando e formando uma coluna que se estende para baixo desde o teto para formar uma estalactite. A formação da estalagmite é similar, exceto que as gotas caem no solo e o precipitado começa a crescer para cima.
8.119 (a) 14,0 atm; (b) 21 atm; (c) 61 atm
8.121 (a) solução de uréia; (b) solução de uréia; (c) solução de uréia; (d) 0,73 atm

8.123 (a) $\ln P = -\dfrac{3,70 \times 10^3 \text{K}}{T} + 10,5$;
(b) gráfico de ln P *versus* $1/T$:

(c) 66°C; (d) 260,6 J·K^{-1}·mol^{-1}

8.125 6,26 Torr
8.127 A pressão e temperatura críticas dos compostos são

Composto	T_c, °C	P_c, atm
metano, CH_4	–82,1	45,8
metilamina, CH_3NH_2	156,9	40,2
amônia, NH_3	132,5	112,5
tetrafluorometano, CF_4	–45,7	41,4

Para atingir o estado de fluido supercrítico, precisamos ter condições que excedam a temperatura e a pressão críticas. Dada a velocidade da autoclave, a amônia poderia não ser adequada pois poderia não atingir o estado supercrítico como resultado da limitação de pressão. A metilamina poderia não ser adequada para uma extração à temperatura ambiente pois sua T_c é muito alta. O metano ou o tetrafluorometano poderiam ser adequados para esta aplicação.
8.129 O composto (a) tem mais grupos polares, pois tem dois grupos —COOH que poderão ser retidos por mais tempo na coluna.

Capítulo 9

9.1 (a) Em nível molecular, o equilíbrio químico é um processo dinâmico e a interconversão dos reagentes e produtos continua a ocorrer. Em nível macroscópico, não há mudança de concentração nos produtos ou reagentes que seja observável no equilíbrio, pois a velocidade de formação de produtos e reagentes é a mesma. (b) A uma temperatura fixa, a constante de equilíbrio é verdadeiramente uma constante, independente das concentrações. Entretanto, se a concentração de um reagente é aumentada, a concentração de outras espécies químicas envolvidas na reação poderá mudar para formar mais produtos. As concentrações se ajustam pois a constante de equilíbrio permanece a mesma.
9.3 As concentrações dos reagentes e produtos param de mudar quando o equilíbrio é atingido. O equilíbrio ocorre quando as velocidades da reação direta e inversa são iguais, uma condição que sempre será atingida eventualmente, dado o tempo suficiente.
9.5 (a) 9,69 kJ·mol^{-1}; (b) –1,72 kJ·mol^{-1}; (c) –1,72 kJ·mol^{-1}; (d) –1,72 kJ·mol^{-1}
9.7 (a) –0,623 kJ·mol^{-1}; (b) –0,623 kJ·mol^{-1}; (c) 1,72 kJ·mol^{-1}; (d) 1,72 kJ·mol^{-1}
9.9 (a) 1×10^{80}; (b) 1×10^{90}; (c) 1×10^{-23}
9.11 (a) –12 kJ·mol^{-1}; (b) –60 kJ·mol^{-1}
9.13 forma reagentes
9.15 –32 kJ·mol^{-1}. A reação seguirá para produzir átomos de I.
9.17 (a) +0,89 kJ·mol^{-1}; (b) produz reagentes
9.19 (a) $K_c = [COCl][Cl]/[CO][Cl_2]$; (b) $K_c = [HBr]^2/[H_2][Br_2]$; (c) $K_c = [SO_2]^2[H_2O]^2/[H_2S]^2[O_2]^3$
9.21 (a) $4,3 \times 10^{-4}$; (b) 1,87
9.23 (a) Como o volume é o mesmo, o número de mols de O_2 é maior no segundo experimento. (b) Como K_c é uma constante e o denominador é maior no segundo caso, o numerador deve ser maior; então, a concentração de O_2 é maior no segundo caso. (c) Embora $[O_2]^3/[O_3]^2$ seja a mesma, $[O_2]/[O_3]$ será diferente, um resultado observado, calculando-se K_c em cada caso. (d) Como K_c é uma constante, $[O_2]^3/[O_3]^2$ é a mesma. (e) Como $[O_2]^3/[O_3]^2$ é a mesma, sua recíproca deve ser a mesma.
9.25 (a) 0,024; (b) 6,4; (c) $1,7 \times 10^3$
9.27 K_c = 48,8 para o caso 1 e 48,9 para os casos 2 e 3. Estes números são equivalentes dentro do erro experimental.
9.29 Todos os equilíbrios são heterogêneos pois em cada caso mais que uma fase está envolvida no equilíbrio. (a) $Q = 1/P_{Cl_2}{}^3$; (b) $Q = P_{NH_3}{}^2 P_{CO_2}$; (c) $Q = P_{O_2}$
9.31 (a) $Q_c = 1/[Cl_2]$; (b) $Q_c = [N_2O][H_2O]^2$; (c) $Q_c = [CO_2]$
9.33 $2,1 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}
9.35 19 bar
9.37 (a) 0,50; (b) não; (c) produtos
9.39 (a) 6,9; (b) sim
9.41 $6,6 \times 10^{-3}$
9.43 $1,58 \times 10^{-8}$
9.45 $[H_2O] = [CH_3COOC_2H_5]$; K_c = 4, 4,01 e 3,9 para os três casos, respectivamente. Estes números são idênticos dentro do erro experimental.
9.47 (a) [Cl] = $1,1 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, $[Cl_2]$ = 0,0010 mol·L^{-1}, % de decomposição = 0,55%; (b) [F] = $3,2 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}, $[F_2]$ = 8×10^{-4} mol·L^{-1}, % de decomposição = 16%; (c) cloro
9.49 $[Br_2] = [H_2]$ = $1,1 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; [HBr] = $1,2 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; % de decomposição = $1,8 \times 10^{-3}$%
9.51 (a) $[PCl_3] = [Cl_2]$ = 0,010 mol·L^{-1}, $[PCl_5]$ = 0,009 mol·L^{-1}; (b) % de decomposição = 53%
9.53 $[NH_3]$ = 0,200 mol·L^{-1}; $[H_2S]$ = 8×10^{-4} mol·L^{-1}
9.55 $[PCl_5]$ = 3×10^{-4} mol·L^{-1}; $[PCl_3]$ = 0,200 mol·L^{-1}; $[Cl_2]$ = 0,0497 mol·L^{-1}
9.57 [NO] = $3,6 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}. As concentrações de N_2 e O_2 permanecem essencialmente inalteradas em 0,114 mol·L^{-1}.
9.59 1,1
9.61 $[CO_2]$ = $8,6 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; [CO] = $4,9 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; $[O_2]$ = $4,6 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}
9.63 0,32 mol·L^{-1}
9.65 (a) diminui; (b) diminui; (c) aumenta; (d) nenhuma variação
9.67 (a) diminui; (b) aumenta; (c) aumenta; (d) aumenta; (e) nenhuma variação; (f) diminui; (e) diminui
9.69 (a) reagentes; (b) reagentes; (c) reagentes; (d) nenhuma variação (há o mesmo número de mols de gás em cada lado da equação); (e) reagentes
9.71 (a) aumenta; (b) não, ela aumenta
9.73 (a) produtos; (b) produtos; (c) reagentes; (d) reagentes
9.75 Não, há menos amônia a 700 K
9.77 (a) $1,7 \times 10^6$; (b) $7,7 \times 10^{-4}$
9.79 Não, a reação segue para produzir mais produtos
9.81 1,4 mol·L^{-1}
9.83 3,88
9.85 $[SO_2]$ = 0,0011 mol·L^{-1}; $[NO_2]$ = 0,0211 mol·L^{-1}; [NO] = 0,0389 mol·L^{-1}; $[SO_3]$ = 0,0489 mol·L^{-1}
9.87 (a) $[N_2O]$= 0,0100 mol·L^{-1}; $[O_2]$ = 0,0410 mol·L^{-1}; $[NO_2]$ = 0,0200 mol·L^{-1}; (b) K_c = 23,2
9.89 (a) não; (b) a reação segue para produzir produtos; (c) $[PCl_5]$ = 3,07 mol·L^{-1}; $[PCl_3]$ = 5,93 mol·L^{-1}; $[Cl_2]$ = 0,93 mol·L^{-1}
9.91 P_{HCl} = 0,22 bar; $P_{H_2} = P_{Cl_2} = 3,9 \times 10^{-18}$ bar
9.93 (a) P_{NOCl} = 92,9 bar; P_{NO} = 2,69 bar, P_{Cl_2} = 1,34 bar; (b) 2,8%

9.95 (a) reagentes; (b) nenhum efeito; (c) produtos; (d) produtos; (e) produtos; (f) nenhum efeito; (g) reagentes
9.97 (a) diminui, pois Q excede em muito K_c, uma relação que significa que há muito mais CH_3OH em relação aos reagentes; logo, os reagentes serão favorecidos; (b) $[CO] = 0{,}110\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[H_2] = 0{,}150\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[CH_3OH] = 3 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$
9.99 (a) 1×10^{-16} a 25°C, 1×10^{-7} a 150°C; (b) $7{,}8 \times 10^{-2}$ a 25°C, 0,22 a 150°C
9.101 (a) $\Delta G_r° = -326{,}4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta S_r° = 137{,}56\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; (b) $K = 10^{57}$. A constante de equilíbrio para a decomposição do ozônio a oxigênio é extremamente grande, tornando este processo extremamente favorável. A presença do ozônio na camada superior da atmosfera é devida, em grande parte, a fatores cinéticos que inibem a decomposição; entretanto, na presença de um catalisador adequado, este processo poderia ocorrer muito rapidamente.
9.103 (a) 2,9; (b) $\Delta G_r° = -10\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $K = 2$

9.105 $\alpha = \sqrt{\dfrac{K}{P+K}}$; (a) 0,953; (b) 0,912

9.107 (a) 11,2; (b) Se NO_2 for adicionado, o equilíbrio se deslocará para produzir mais N_2O_4. A quantidade de NO_2 será maior que a inicialmente presente mas menor que os 3,13 $mol{\cdot}L^{-1}$ presentes imediatamente após a adição. K_c não será afetado. (c) $[N_2O_4] = 0{,}64\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[NO_2] = 2{,}67\ mol{\cdot}L^{-1}$. Estas concentrações são consistentes com as previsões em (b).
9.109 Para H_2O, 24 Torr; para D_2O, 21 Torr. Ligações O—D···O têm energia de ponto zero mais baixas que ligações O—H···O, logo as ligações entre as moléculas D_2O são mais fortes que aquelas entre as molécula H_2O (Ver Seção 1.5 e *Manual de Soluções do Aluno*).
9.111 (a) $1{,}70\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $-137{,}15\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) $124{,}7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) $-22{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
9.113 (a) $CH_3Cl(g)$, $-63{,}01\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $CH_3Br(g)$, $-28{,}16\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) 584; (c) BCl_3 e BCl_2Br; (d) $P_{BCl_3} = 0{,}191$ bar, $P_{BBr_3} = 0{,}257$ bar, $P_{BCl_2Br} = 0{,}291$ bar, $P_{BClBr_2} = 0{,}262$ bar, $P_{CH_3Cl} = 0{,}002$ bar, $P_{CH_3Br} = 0{,}998$ bar

Capítulo 10

10.1 (a) $CH_3NH_3^+$; (b) $NH_2NH_3^+$; (c) H_2CO_3; (d) CO_3^{2-}; (e) $C_6H_5O^-$; (f) $CH_3CO_2^-$
10.3 Para todas as partes (a) – (e), H_2O e H_3O^+ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é a base e H_3O^+ é o ácido.
(a) $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$
H_2SO_4 e HSO_4^- formam um par ácido-base conjugado no qual H_2SO_4 é o ácido e HSO_4^- é a base. (b) $C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_2(aq) + H_3O^+(aq)$
$C_6H_5NH_3^+$ e $C_6H_5NH_2$ formam um par ácido-base conjugado no qual $C_6H_5NH_3^+$ é o ácido e $C_6H_5NH_2$ é a base.
(c) $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$
$H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} formam um par ácido-base conjugado no qual $H_2PO_4^-$ é o ácido e HPO_4^{2-} é a base.
(d) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$
HCOOH e HCO_2^- formam um par ácido-base conjugado no qual HCOOH é o ácido e HCO_2^- é a base.
(e) $NH_2NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_2NH_2(aq) + H_3O^+(aq)$
$NH_2NH_3^+$ e NH_2NH_2 formam um par ácido-base conjugado no qual $NH_2NH_3^+$ é o ácido e NH_2NH_2 é a base
10.5 (a) Ácido de Brønsted: HNO_3; base de Brønsted: HPO_4^{2-}; (b) base conjugada a HNO_3: NO_3^-; ácido conjugado a HPO_4^{2-}: $H_2PO_4^-$
10.7 (a) HCO_3^- como um ácido: $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$; HCO_3^- e CO_3^{2-} formam um par ácido-base conjugado no qual HCO_3^- é o ácido e CO_3^{2-} é a base. H_2O e H_3O^+ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é a base e H_3O^+ é o ácido. HCO_3^- como uma base: $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$; HCO_3^- e H_2CO_3 formam um par ácido-base conjugado no qual HCO_3^- é a base e H_2CO_3 é o ácido. H_2O e OH^- formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é o ácido e OH^- é a base. (b) HPO_4^{2-} como um ácido: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq)$; HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} formam um par ácido-base conjugado no qual HPO_4^{2-} é o ácido e PO_4^{3-} é a base. H_2O e H_3O^+ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é a base e H_3O^+ é o ácido. HPO_4^{2-} como uma base: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq)$; HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$ formam um par ácido-base conjugado no qual HPO_4^{2-} é a base e $H_2PO_4^-$ é o ácido. H_2O e OH^- formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é o ácido e OH^- é a base.
10.9 (a) $5{,}4 \times 10^{-14}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $1{,}0 \times 10^{-10}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $3{,}2 \times 10^{-13}\ mol{\cdot}L^{-1}$
10.11 $[H_3O^+] = 1{,}6 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$; pH = 6,80; (b) $1{,}6 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$
10.13 A concentração inicial de $Ba(OH)_2$ é $2{,}9 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$. Como $Ba(OH)_2$ é uma base forte, esta é a concentração de Ba^{2+} em solução; a concentração de íons OH^- é $5{,}8 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$; a concentração de íons H_3O^+ é $1{,}7 \times 10^{-13}\ mol{\cdot}L^{-1}$
10.15 (a) $5 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $2 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $4 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (d) $5 \times 10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}$
10.17 (a) pH = 1,66, pOH = 12,34; (b) pH = 0,66, pOH = 13,34; (c) pOH = 2,70, pH = 11,30; (d) pOH = 2,06, pH = 11,94; (e) pOH = 2,854, pH = 11,15; (f) pH = 4,07, pOH = 9,93
10.19 (a) $7{,}6 \times 10^{-3}$; (b) 0,010; (c) $3{,}5 \times 10^{-3}$; (d) 0,012; (e) $HSeO_3 < H_3PO_4 < H_3PO_3 < H_2SeO_4$
10.21 (a) $HSeO_3^-$; (b) $HseO_4^-$; (c) $K_b(HSeO_3^-) = 2{,}9 \times 10^{-12}$, $K_b(HSeO_4^-) = 8{,}3 \times 10^{-13}$; (d) $HSeO_3^-$
10.23 (a) $HClO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO_2^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$$

$ClO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO_2(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{[HClO_2][OH^-]}{[ClO_2^-]}$$

(b) $HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

(c) $C_6H_5OH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5O^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

$C_6H_5O^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5OH(aq) + OH^-(aq)$

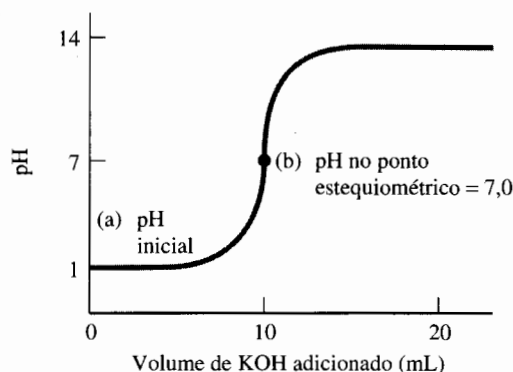
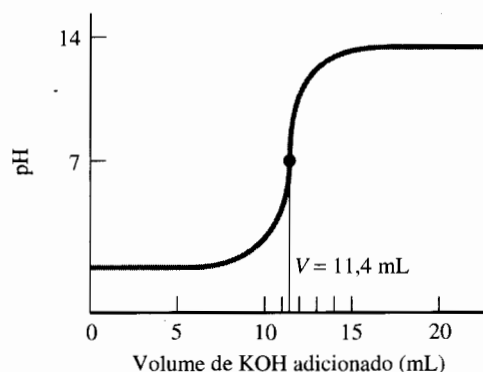
$$K_b = \frac{[C_6H_5OH][OH^-]}{[C_6H_5O^-]}$$

10.25 $(CH_3)_2NH_2^+$ (14,00 – 3,27 = 10,73) < $^+NH_3OH$ (14,00 – 7,97 = 6,03) < HNO_2 (3,37) < $HClO_2$ (2,00)
10.27 F^- (14,00 – 3,45 = 10,55) < CH_3COO^- (14,00 – 4,75 = 9,25) < C_5H_5N (8,75) ≪ NH_3 (4,75)
10.29 (a) forte; (b) fraca; (c) fraca; (d) fraca
10.31 (a) forte; (b) fraca; (c) fraca; (d) fraca
10.33 Para oxiácidos, quanto maior o número de átomos de O altamente eletronegativos ligados ao átomo central, mais forte o ácido. Este efeito está relacionado ao aumento do número de oxidação do átomo central, bem como ao aumento do número de átomos de O. Portanto, HIO_3 é um ácido mais forte.
10.35 (a) HCl é mais forte pois sua ligação é muito mais fraca que a ligação em HF. (b) $HClO_2$ é mais forte pois existe um oxigênio a mais ligado ao átomo de Cl, o que ajuda a puxar os elétrons para fora da ligação H—O. (c) $HClO_2$ é mais forte pois Cl tem uma eletronegatividade maior que Br. (d) $HClO_4$ é mais forte pois Cl tem uma eletronegatividade maior que P. (e) HNO_3 é mais forte pela mesma razão dada em (b). (f) H_2CO_3 é mais forte porque C tem uma eletronegatividade maior que Ge.
10.37 (a) É mais fácil tirar um elétron do grupo $—CCl_3$ do que do grupo $—CH_3$ portanto fazendo o ácido tricloroacético um ácido mais forte. (b) O grupo $—CH_3$ tem propriedades de doador de elétrons, o que significa que é mais fácil retirar elétrons do que o —H ligado ao grupo carboxila no ácido fórmico. Então, o ácido fórmico é um pouco mais forte que o ácido acético.
10.39 Quanto maior o K_a, maior a força do ácido correspondente. 2,4,6-Triclorofenol é o ácido mais forte porque o cloro tem uma maior propensão a doar elétrons que os átomos de hidrogênio presentes no fenol não-substituído.
10.41 (d) < (a) < (b) < (c). Parece que as aminas, nas quais o átomo de nitrogênio do grupo amina está ligado a um anel aromático, tal como benzeno, são mais fracas que a amônia, que é mais fraca que as alquilaminas.
10.43 (a) pH = 2,80, pOH = 11,20; (b) 0,96, pOH = 13,04; (c) pH = 2,28, pOH = 11,72
10.45 (a) pOH = 2,89, pH = 11,11; 1,3% ionizado; (b) pOH = 4,85, pH = 9,15; 0,082% ionizado; (c) pOH = 2,44; pH = 11,56; 1,8% ionizado; (d) pOH = 3,74; pH = 10,26; 0,89% ionizado
10.47 (a) K_a = 0,1; pK_a = 1,0; (b) $K_b = 5{,}7 \times 10^{-4}$; pK_b = 3,25
10.49 (a) 0,021 mol·L^{-1}; 0,015 mol·L^{-1}
10.51 pH = 2,58; $K_a = 6{,}5 \times 10^{-5}$
10.53 pH = 11,83, $K_b = 4{,}8 \times 10^{-4}$
10.55 (a) menor que 7, $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$; (b) maior que 7, $H_2O(l) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$ (c) maior que 7, $H_2O(l) + F^- \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$; (d) neutro; (e) menor que 7, $Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq)$; (f) menor que 7, $Cu(H_2O)_6^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cu(H_2O)_5(OH)^+(aq)$
10.57 (a) 9,02; (b) 5,12; (c) 2,92; (d) 11,23
10.59 (a) 9,17; (b) 4,74
10.61 (a) $6{,}7 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; (b) 5,04
10.63 6,174
10.65 7,205
10.67 (a) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}: 6,35; $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}: 7,35; (b) $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}: 6,34; $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}: 6,96
10.69 (a) $8{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}: 6,69; $7{,}37 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}: 7,22; (b) $8{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}: 6,64; $7{,}37 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}: 6,93
10.71 (a) $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$
$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
(b) $H_3AsO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2AsO_4^-(aq)$
$H_2AsO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HAsO_4^{2-}(aq)$
$HAsO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + AsO_4^{3-}(aq)$
(c) $C_6H_4(COOH)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(COOH)CO_2^-(aq)$ + $C_6H_4(COOH)CO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2)_2^{2-}(aq)$
10.73 0,80
10.75 (a) 4,18: (b) 1,28; (c) 3,80
10.77 (a) 4,37; ((b) 4,37
10.79 (a) 4,55; (b) 6,17
10.81 $[H_2CO_3]$ = 0,0456 mol·L^{-1}; $[H_3O^+] = [HCO_3^-] = 1{,}4 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; $[CO_3^{2-}] = 5{,}6 \times 10^{-11}$ mol·L^{-1}; $[OH^-] = 7{,}1 \times 10^{-11}$ mol·L^{-1}
10.83 $[H_2CO_3] = 2{,}3 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; $[OH^-] = [HCO_3^-]$ = 0,0028 mol·L^{-1}; $[CO_3^{2-}]$ = 0,0428 mol·L^{-1}; $[H_3O^+] = 3{,}6 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}
10.85 (a) HA^-; (b) A^{2-}; (c) H_2A
10.87 $[HSO_3^-]$ = 0,14 mol·L^{-1}; $[H_2SO_3] = 3{,}2 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; $[SO_3^{2-}]$ = 0,0054 mol·L^{-1}
10.89 $[H_3O^+] = [OH^-]$
10.91 (a) $[H_3O^+] > 1$ M; (b) $[OH^-] > 1$ M
10.93 HNO_2
10.95 (a) $C_6H_5OH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5O^-(aq)$, $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$; (b) $pK_a(C_6H_5OH)$ = 9,89, $pK_a(NH_4^+)$ = 9,25; (c) NH_4^+ é o ácido mais forte
10.97 0,12%, pK_b = 6,89, pK_a = 7,11
10.99 (a) 2,71; (b) 4,30
10.101 (a) $2\,D_2O(l) \rightleftharpoons D_3O^+(aq) + OD^-(aq)$; (b) 14,870; (c) $[D_3O^+] = [OD^-] = 3{,}67 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; (d) pD = pOD = 7,435; (e) pD + pOD = pK_{D_2O} = 14,870
10.103 (a) pK_b = 3,1, pK_a = 10,9; (b) pH = 7,11, $K_b = 6{,}8 \times 10^{-12}$
10.105 (a) 6,54; (b) 2,12; (c) 1,49
10.107 $1{,}3 \times 10^2$ J·mol^{-1}
10.109 $\Delta H° = 5{,}9 \times 10^4$ J·mol^{-1}, onde 1 mol refere-se à reação $2\,D_2O(l) \rightleftharpoons D_3O^+(aq) + OD^-(aq)$; pD = pOD = 7,20, pK_{D_2O} = 14,39, $K_{D_2O} = 4{,}07 \times 10^{-15}$

Capítulo 11

11.1 (a) Quando acetato de sódio sólido é adicionado a uma solução de ácido acético, a concentração de H_3O^+ diminui pois o equilíbrio $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$ desloca-se para a esquerda para contrabalançar o aumento de $[CH_3CO_2^-]$. (b) Quando HCl é adicionado a uma solução de ácido benzóico, a porcentagem de ácido benzóico que está protonado diminui porque o equilíbrio $C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5CO_2^-(aq)$ desloca-se para a esquerda para contrabalançar o aumento de $[H_3O^+]$. (c) Quando se adiciona NH_4Cl a uma solução de amônia, o pH diminui à medida que a concentração de OH^- diminui, porque o equilíbrio $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ desloca-se para a esquerda para contrabalançar o aumento de $[NH_4^+]$.

11.3 (a) $pK_a = 3{,}08$, $K_a = 8{,}3 \times 10^{-4}$; (b) 2,77
11.5 (a) pH = 1,22, pOH = 12,78; (b) pH = 1,62, pOH = 12,38; (c) pH = 1,92, pOH = 12,08
11.7 O pH aumenta em 1,89
11.9 (a) 9,70; (b) 8,92; (c) 9,31
11.11 $[ClO^-]/[HClO] = 9{,}3 \times 10^{-2}$
11.13 (a) 2 – 4; (b) 3 – 5; (c) 11,5 – 13,5; (d) 6 – 8; (e) 5 – 7
11.15 (a) $HClO_2$ e $NaClO_2$; (b) NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4; (c) $CH_2ClCOOH$ e $NaCH_2ClCO_2$; (d) Na_2HPO_4 e Na_3PO_4
11.17 (a) $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 5{,}6$; (b) 77 g de K_2CO_3; (c) 1,8 g de $KHCO_3$; (d) $2{,}8 \times 10^2$ mL
11.19 (a) 4,75; (b) pH = 5,1, variação de 0,3; (c) pH = 4,2, variação de –0,6
11.21 (a) pH = 6,3, variação de 1,59; (b) pH = 4,58, variação de –0,17
11.23

14
pH 7 (b) pH no ponto estequiométrico = 7,0
(a) pH inicial
1
0 10 20
Volume de KOH adicionado (mL)

11.25 (a) $9{,}17 \times 10^{-3}$ L de HCl; (b) 0,0183 L; (c) 0,0635 mol·L^{-1}; (d) 2,25
11.27 (a) 423 mL; (b) 0,142 mol·L^{-1}
11.29 69,8%
11.31 (a) 13,04; (b) 12,83; (c) 12,56; (d) 7,00; (e) 1,80; (f) 1,55
11.33 (a) 2,89; (b) 4,56; (c) 12,5 mL; (d) 4,75; (e) 25,0 mL; (f) 8,72
11.35 (a) 11,20; (b) 8,99; (c) 11,25 mL; (d) 9,25; (e) 22,5 mL; (f) 5,24
11.37 (a) 2,02; (b) 2,66; (c) 3,15; (d) 7,94; (e) 12,20; (f) 12,45
11.39 Usar (d) fenolftaleína, porque o pH no ponto estequiométrico da titulação é 8,88
11.41 Exercício 11.33, timol azul ou verde de bromocresol; Exercício 11.35, vermelho de metila ou verde de bromocresol; Exercício 11.37, fenol vermelho
11.43 (a) 37,4 mL; (b) 74,8; mL; (c) 112 mL
11.45 (a) 27,2 mL; (b) 54,4 mL
11.47 (a) 1,81; (b) 2,36; (c) 4,30
11.49 (a) 4,66; (b) 2,20
11.51 (a) $7{,}7 \times 10^{-13}$; (b) $1{,}7 \times 10^{-14}$; (c) $5{,}3 \times 10^{-3}$; (d) $6{,}9 \times 10^{-9}$
11.53 (a) $1{,}2 \times 10^{-17}$ mol·L^{-1}; (b) $1{,}1 \times 10^{-18}$ mol·L^{-1}; (c) $9{,}3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}
11.55 $1{,}0 \times 10^{-12}$
11.57 (a) $8{,}0 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}; (b) $1{,}3 \times 10^{-16}$ mol·L^{-1}; (c) $4{,}0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; (d) $6{,}3 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}
11.59 (a) $1{,}6 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (b) $2{,}7 \times 10^2$ μg de $AgNO_3$
11.61 6,40
11.63 (a) precipitará; (b) não precipitará
11.65 (a) precipitará; (b) não precipitará
11.67 (a) primeiro ao último: $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$; (b) $Ni(OH)_2$ precipita em torno de pH = 7, $Mg(OH)_2$, em torno de pH = 10 e $Ca(OH)_2$ em torno de pH = 13.
11.69 carbonato, porque a diferença de solubilidade é maior
11.71 $1{,}8 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}
11.73 (a) $1{,}0 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}; (b) $3{,}0 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (c) $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; (d) $2{,}0 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}
11.75 (a) $CaF_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,HF(aq) + 2\,OH^-(aq)$, $K = 3{,}4 \times 10^{-32}$; (b) $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; (c) 4×10^{-4} mol·L^{-1}
11.77 $2{,}1 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}
11.79 Os dois sais podem ser distinguidos por sua solubilidade em NH_3 1,00 M (ou alguma outra concentração adequada). O AgCl deveria dissolver-se todo, enquanto que a maior parte de AgI não.
11.81 Para usar análise qualitativa, a amostra deve primeiro ser dissolvida. Isto pode ser acompanhado pela digestão da amostra com HNO_3 concentrado e então dilui-se a solução resultante. HCl ou H_2SO_4 não podem ser usados porque alguns compostos metálicos formados podem ser insolúveis; entretanto, todos os nitratos podem se dissolver. Uma vez que a amostra tenha sido dissolvida, uma solução aquosa contendo íons cloreto pode ser introduzida. Este íon pode precipitar o Ag^+ bem como o AgCl mas deixaria o bismuto e o níquel em solução dependendo de quanto ácida fosse a solução. A solução remanescente pode ser tratada com H_2S. Em solução ácida, Bi_2S_3 precipitará, mas não o NiS. Uma vez que o Bi_2S_3 tenha precipitado, o pH da solução pode aumentar por adição de uma base, depois que o NiS precipite.
11.83 (a) 0,19%; (b) $1{,}1 \times 10^{-5}$
11.85 12,69
11.87 pH = 5,05, $[HCOOH] = 4{,}4 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}
11.89 (a) 1,70; (b) 2,06; (c) 3,0; (d) 11,60; (e) 11,90; (f) 11 mL KOH

11.91 (a) $1{,}58 \times 10^{-2}$ L; (b) 10,54; (c) alizarina amarela R
11.93 $2{,}8 \times 10^{-2}$
11.95 (a) pH inicial = 5,26; após adição de HCl, pH = 4,90; (b) 5,47
11.97 Observe que $K_a = [H_3O^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$, $pH = pK_a + \log[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$ e $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 0{,}56$, para pH = 10. Prepare uma solução contendo Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ em uma razão molar de 0,56:1.
11.99 A concentração máxima permitida de Ca^{2+} é 0,016 mol·L^{-1}.
11.101 não
11.103 Os valores K_{ps} das Tabelas 11.5 e 11.7 são Cu^{2+}, $1{,}3 \times 10^{-36}$; Co^{2+}, 5×10^{-22}; Cd^{2+}, 4×10^{-29}. Todos os sais têm a

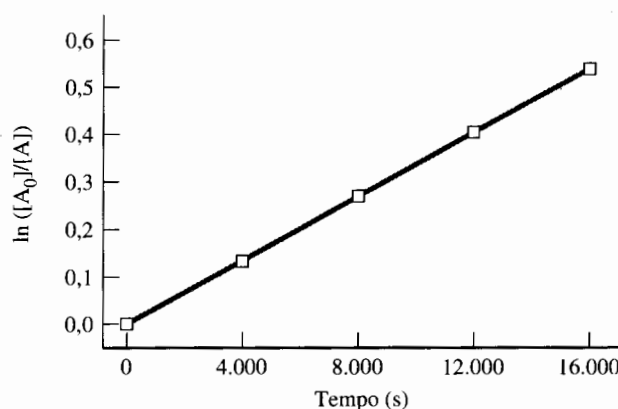
mesma expressão para $K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$, logo o composto com menor K_{ps} precipitará primeiro — neste caso, CuS.
11.105 (a) 6,34; (b) 11,86
11.107 O pH no primeiro ponto estequiométrico é 1,54; no segundo ponto estequiométrico, o pH é 7,46.
11.109 (a) Uma concentração de Cl^- de $4,0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} precipitará os íons de chumbo(II). Uma concentração de $1,6 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} precipitará os íons Ag^+. (b) Os íons Ag^+ precipitam primeiro, como AgCl. (c) Quando $PbCl_2$ começa a precipitar, a concentração de Ag^+ é $4,0 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}; (d) $4,0 \times 10^{-5}$%
11.111 –345,65 kJ·mol^{-1}
11.113 (a) Cu_2S; (b) $4,5 \times 10^4$

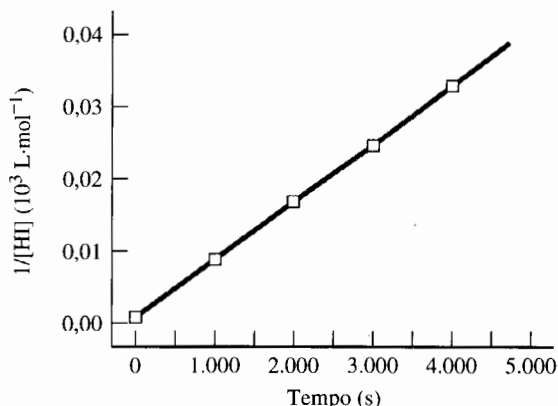
Capítulo 12

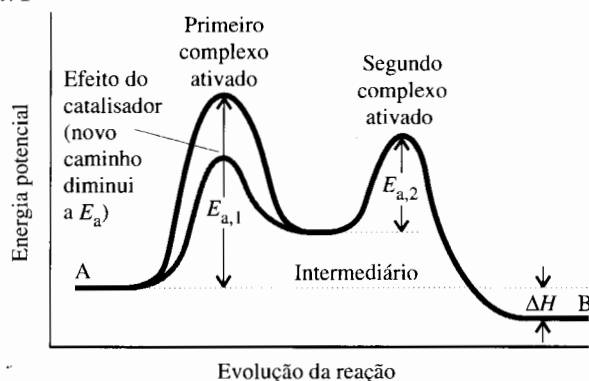
12.1 (a) $4\ Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) + 5\ H_2O(l) \rightarrow 8\ Cl^-(aq) + 2\ SO_4^{2-}(aq) + 10\ H^+(aq)$. Cl_2 é o agente oxidante e $S_2O_3^{2-}$ é o agente redutor. (b) $2\ MnO_4^-(aq) + H^+(aq) + 5\ H_2SO_3(aq) \rightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 3\ H_2O(l) + 5\ HSO_4^-$. MnO_4^- é o agente oxidante e H_2SO_3 é o agente redutor. (c) $Cl_2(g) + H_2S(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + S(s) + 2\ H^+(aq)$. Cl_2 é o agente oxidante e H_2S é o agente redutor. (d) $H_2O(l) + Cl_2(g) \rightarrow HOCl(aq) + H^+(aq) + 2\ Cl^-(aq)$. Cl_2 aparece como agente oxidante e redutor.
12.3 (a) $3\ O_3(g) + Br^-(aq) \rightarrow 3\ O_2(g) + BrO_3^-(aq)$. O_3 é o agente oxidante e Br^- é o agente redutor. (b) $6\ Br_2(l) + 12\ OH^-(aq) \rightarrow 10\ Br^-(aq) + 2\ BrO_3^-(aq) + 6\ H_2O(l)$. Br_2 aparece como agente oxidante e redutor. (c) $2\ Cr^{3+}(aq) + 4\ OH^-(aq) + 3\ MnO_2(s) \rightarrow 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l) + 3\ Mn^{2+}(aq)$. Cr^{3+} é o agente redutor e MnO_2 é o agente oxidante. (d) $P_4(s) + 3\ H_2O(l) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow 3\ H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$. P_4 aparece como agente oxidante e redutor.
12.5 $MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$ e $C_6H_{12}O_6(aq) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 24\ H^+(aq) + 24\ e^-$; global: $24\ MnO_4^-(aq) + 72\ H^+(aq) + 5\ C_6H_{12}O_6(aq) \rightarrow 24\ Mn^{2+}(aq) + 66\ H_2O(l) + 30\ CO_2(g)$
12.7 (a) ânodo; (b) positivo
12.9 (a) elétrons; (b) íons
12.11 (a) ânodo: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$, cátodo: $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$, global: $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$; (b) ânodo: $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$, cátodo: $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq)$, global: $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ Cl^-(aq)$; (c) ânodo: $U(s) \rightarrow U^{3+}(aq) + 3\ e^-$, cátodo: $V^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow V(s)$, global: $3\ V^{2+}(aq) + 2\ U(s) \rightarrow 2\ U^{3+}(aq) + 3\ V(s)$; (d) ânodo: $2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$, cátodo: $O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-(aq)$, global: $H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$; (e) ânodo: $Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2\ e^-$, cátodo: $Hg_2Cl_2(s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq)$, global: $Hg_2Cl_2(s) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq) + Sn^{4+}(aq)$
12.13 (a) ânodo: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$,
cátodo: $Ni^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Ni(s)$,
global: $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$,
$Zn(s)\ |\ Zn^{2+}(aq)\ ||Ni^{2+}(aq)\ |\ Ni(s)$; (b) ânodo: $2\ I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2\ e^-$,
cátodo: $Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$,
global: $2\ Ce^{4+}(aq) + 2\ I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2\ Ce^{3+}(aq)$,
$Pt|I_2(s)|I^-(aq)||Ce^{4+}(aq), Ce^{3+}(aq)|Pt$;
(c) ânodo: $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$,
cátodo: $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq)$,
global: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(aq)$,
$Pt|H_2(g)|H^+(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt$;
(d) ânodo: $Au(s) \rightarrow Au^{3+}(aq) + 3\ e^-$,
cátodo: $Au^+(aq) + e^- \rightarrow Au(s)$,
global: $3\ Au^+(aq) \rightarrow 2\ Au(s) + Au^{3+}(aq)$,
$Au(s)\ |\ Au^{3+}(aq)\ ||\ Au^+(aq)\ |\ Au(s)$
12.15 (a) ânodo: $Ag(s) + Br^-(aq) \rightarrow AgBr(s) + e^-$,
cátodo: $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$
$Ag(s)|AgBr(s)\ |\ Br^-(aq)\ ||\ Ag^+(aq)\ |\ Ag(s)$;
(b) ânodo: $4\ OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$,
cátodo: $O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l)$,
$Pt|O_2(g)|OH^-(aq)||H^+(aq)|O_2(g)|Pt$;
(c) ânodo: $Cd(s) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ e^-$,
cátodo: $Ni(OH)_3(s) + e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$,
$Cd(s)|Cd(OH)_2(s)|KOH(aq)||Ni(OH)_3(s)|Ni(OH)_2(s)Ni(s)$
12.17 (a) ânodo: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$, cátodo: $MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$;
(b) ânodo: $MnO_4^-(aq) + 5\ Fe^{2+}(aq) + 8\ H^+(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 5\ Fe^{3+}(aq) + 4\ H_2O(l)$,
$Pt|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)||Mn^{2+}(aq), H^+(aq), MnO_4^-(aq)|Pt$
12.19 (a) +0,75 V; (b) +0,37 V; (c) +0,52 V; (d) +1,52 V
12.21 (a) +0,75 V, –145 kJ·mol^{-1}; (b) +0,37 V, –36 kJ·mol^{-1}; (c) +0,52 V, –100 kJ·mol^{-1}; (d) +1,52 V, –293 kJ·mol^{-1}
12.23 –0,13 V
12.25 (a) Cu < Fe < Zn < Cr;
(b) Mg < Na < K < Li; (c) V < Ti < Al <U;
(d) Au < Ag < Sn < Ni
12.27 (a) Co^{2+} é o agente oxidante e Ti^{2+} é o agente redutor. +0,09 V; $Pt|Ti^{2+}(aq), Ti^{3+}(aq)||\ Co^{2+}(aq)|Co(s)$; (b) U^{3+} é o agente oxidante e La é o agente redutor. +0,73 V; $La(s)|La^{3+}(aq)||U^{3+}(aq)|U(s)$; (c) Fe^{3+} é o agente oxidante e H_2 é o agente redutor. +0,77 V; $Pt|H_2(g)|H^+(aq)||Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)|Pt$; (d) O_3 é o agente oxidante e Ag é o agente redutor. +0,44 V; $Ag(s)|Ag^+(aq)||OH^-(aq)|O_3(g), O_2(g)|Pt$
12.29 (a) não; (b) sim, +0,61 V; $3\ Pb^{2+}(aq) + 2\ Cr(s) \rightarrow 3\ Pb(s) + 2\ Cr^{3+}(aq)$; (c) sim, +1,17 V;
$5\ Cu(s) + 2\ MnO_4^-(aq) + 16\ H^+(aq) \rightarrow 5\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l)$; (d) não
12.31 (a) nenhuma reação; (b) cátodo: $Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb$, ânodo: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3\ e^-$, –886 kJ·mol^{-1}
12.33 Sim, porque $E°(O_2, H^+, H_2O/H_2) > E°(Br_2, Br^-)$. Não é usado porque aquela reação é muito mais lenta que a com Cl_2.
12.35 (a) $3\ Au^+ \rightarrow 2\ Au + Au^{3+}$; (b) sim
12.37 –1,50 V
12.39 (a) 10^{25}; (b) 10^{-15}; (c) 10^{31}; (d) 10^2
12.41 sim; $K = 2 \times 10^2$
12.43 (a) 10^6; (b) 1,0
12.45 (a) +0,030 V; (b) $+6 \times 10^{-2}$ V
12.47 (a) +0,18 V; (b) +0,47 V; (c) –1,45 V; (d) +0,30 V
12.49 (a) pH = 1; (b) $[Cl^-] = 0,99$ mol·L^{-1}
12.51 $8,5 \times 10^{-17}$
12.53 (a) –0,27 V; (b) +0,07 V
12.55 A comparação dos potenciais de redução mostra que Cr oxida mais facilmente que Fe, então a presença de Cr retarda o enferrujamento de Fe.
12.57 (a) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; (b) H_2O e O_2 juntos oxidam o ferro. (c) A água é um condutor melhor quando contém íons dissolvidos, assim aumenta a velocidade de enferrujamento.
12.59 (a) alumínio ou magnésio; (b) custo, disponibilidade e toxicidade dos produtos no ambiente; (c) Fe poderia atuar como ânodo de uma célula eletroquímica se Cu^{2+} ou Cu^+ estiverem

presentes; então, poderia ser oxidado no ponto de contato. A água com íons dissolvidos atua como o eletrólito.
12.61 (a) ânodo; (b) positivo
12.63 (a) $Co^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Co(s)$;
(b) $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$;
(c) $E_{fornecida} = +1{,}09$ V
12.65 (a) água; (b) água; (c) íon metálico; (d) íon metálico
12.67 (a) 0,161 mol de e^-; (b) 22,2 mol de e^-; (c) 35,7 mol de e^-
12.69 (a) 7,9 s; (b) 1,3 mg de Cu
12.71 (a) 0,52 A; (b) 0,19 A
12.73 +2
12.75 0,92 g de Zn
12.77 Uma célula primária é a fonte primária de energia elétrica produzida pela reação. Uma célula secundária é um dispositivo que armazena a energia elétrica produzida em outro lugar e a disponibiliza para operação. É uma fonte secundária de energia elétrica. A maioria das células primárias produz eletricidade a partir de reagentes que são selados quando fabricados. Normalmente não são recarregáveis. Uma célula secundária é a que precisa ser carregada por alguma outra fonte elétrica antes do uso. Normalmente é recarregável.
12.79 (a) uma pasta úmida de KOH(aq) e HgO(s);
(b) HgO(s); (c) $HgO(s) + Zn(s) \rightarrow Hg(l) + ZnO(s)$
12.81 A reação no ânodo, $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$, fornece os elétrons para o circuito externo. A reação no cátodo é $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \rightarrow MnO(OH)_2(s) + OH^-(aq)$. O $OH^-(aq)$ produzido reage com $NH_4^+(aq)$ do $NH_4Cl(aq)$: $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + NH_3(g)$. O $NH_3(g)$ produz complexos com o $Zn^{2+}(aq)$ produzido na reação do ânodo:
$Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(g) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.
12.83 (a) KOH(aq);
(b) $Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq) \rightarrow Ni(OH)_3(s) + e^-$
12.85 –0,92 V
12.87 +0,54 V
12.89 $E°_{célula}$ para a célula ouro/permanganato é positivo e então espontâneo; logo, ouro será oxidado sob condições-padrão. $E°_{célula}$ para a célula ouro/dicromato é negativo e então não-espontâneo, logo o ouro não será oxidado sob condições-padrão.
12.91 (a) $Hg(l)|Hg_2^{2+}(aq)||NO_3^-(aq), H^+(aq)|NO(g)|Pt$;
+0,17 V, –98 kJ·mol^{-1}; (b) não-espontânea;
(c) $Pt|Pu^{3+}(aq), Pu^{4+}(aq)||Cr_2O_7^{2-}(aq), Cr^{3+}(aq), H^+(aq)|Pt$;
+0,36 V, –208 kJ·mol^{-1}
12.93 (a) 10^{-5} mol^{-1}; (b) 10^{-6} mol^{-1}; (c) 10^{-4} mol^{-1}
12.95 10^{-3}
12.97 $E°_{célula} = +0{,}03$ V, $E°_{célula} = -0{,}27$ V. As mudanças na célula, de espontânea a não-espontânea, ocorrem como uma função de concentração.
12.99 +0,08 V a +0,09 V
12.101 (a) fechado; (b) aberto; (c) fechado
12.103 Ti^{4+}
12.105 Estágio 1. ânodo: $Au(s) + 2\,CN^-(aq) \rightarrow Au(CN)_2^-(aq) + e^-$; cátodo: $O_2(aq) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-(aq)$; global: $8\,CN^-(aq) + 4\,Au(s) + O_2(aq) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,Au(CN)_2^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$
Estágio 2. ânodo: $Zn(s) + 4\,CN^-(aq) \rightarrow Zn(CN)_4^{2-}(aq) + 2\,e^-$; cátodo: $Au(CN)_2^-(aq) + Zn(s) \rightarrow Au(s) + 2\,CN^-(aq)$; global: $2\,Au(CN)_2^- + Zn(s) \rightarrow 2\,Au(s) + Zn(CN)_4^{2-}(aq)$
12.107 (a) +1,08 V; (b) $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 2\,Sn^{2+}(aq) \rightarrow 2\,Sn^{4+}(aq) + 2\,H_2O(l)$; (c) +0,87 V; (d) $4{,}3 \times 10^{58}$;
(e) $-3{,}4 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}; (f) 3,7
12.109 12
12.111 Cu não pode reduzir Ni^{2+}, Co^{2+} e Fe^{2+}, então deixando Au e Ag como “lama no ânodo”
12.113 (a) $E'(1) = +1{,}23$ V – (0,05916)(pH),
$E'(2) = +0{,}36$ V + (0,05916)(pOH) = +1,19 V – (0,05916)(pH); (b) $E'(1) = 0{,}82$, $E'(2) = 0{,}77$ V; os potenciais deveriam ser idênticos, mas diferem por causa do número limitado de algarismos significativos usados para obter e calcular as equações.
12.115 (a) semi-reações de redução: $Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$, $Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$; semi-reação para oxidação da água: $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$; (b) para Fe: +1,39 V; para Mn: +2,13 V;
(c) Fe; (d) sim

Capítulo 13

13.1 (a) um terço; (b) dois terços; (c) duas
13.3 (a) $1{,}0 \times 10^{-3}$ (mol O_3)·L^{-1}·s^{-1};
(b) $7{,}5 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}·s^{-1}
13.5 (a) 0,28 (mol CrO_4^{2-})·L^{-1}·s^{-1}; (b) 0,14 mol·L^{-1}·s^{-1}
13.7 (a) mol·L^{-1}·s^{-1}; (b) s^{-1}; (c) L·mol^{-1}·s^{-1}
13.9 $9{,}6 \times 10^{-5}$ (mol N_2O_5)·L^{-1}·s^{-1}
13.11 (a) $2{,}4 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}; (b) fator de 2
13.13 velocidade = $k\,[CH_3Br][OH^-]$
13.15 (a) A reação é de segunda ordem em A, primeira ordem em B, e de terceira ordem no total. (b) velocidade = $k\,[A]^2[B]$;
(c) $1{,}2 \times 10^2$ L^2·mol^{-2}·s^{-1}; (d) 0,87 mol·L^{-1}·s^{-1}
13.17 (a) velocidade = $k\,[ICl][H_2]$; (b) 0,16 L·mol^{-1}·s^{-1};
(c) $2{,}0 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}·s^{-1}
13.19 (a) velocidade = $k\,[A][B]^2[C]^2$; (b) a ordem total é 5;
(c) $2{,}85 \times 10^{12}$ L^4·mol^{-4}·s^{-1};
(d) $1{,}13 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}·s^{-1}
13.21 (a) $6{,}93 \times 10^{-4}$ s^{-1}; (b) $1{,}8 \times 10^{-2}$ s^{-1}; (c) $7{,}6 \times 10^{-3}$ s^{-1}
13.23 (a) 5,2 h; (b) $1{,}79 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}; (c) $1{,}3 \times 10^2$ min
13.25 (a) 200 s; (b) 800 s; (c) 635 s
13.27 (a) 247 min; (b) 819 min; (c) 10,9 g
13.29 (a) $k = 0{,}21$ min^{-1}; (b) um tempo adicional de 7 min
13.31 (a)

(b) $k = 3{,}39 \times 10^{-5}$ s^{-1}

13.33 (a) Uma reação de segunda ordem dará um gráfico linear de 1/[HI] *versus* tempo, com uma inclinação igual a k.

(b) $k = 7{,}7 \times 10^{-3}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
13.35 Usando as equações modificadas a partir da Eq. 17b resulta $k = 1/(t_{1/2}[A]_0)$ e $t = \{(1/[A]) - (1/[A]_0)\}/k$.
(a) $7{,}4 \times 10^2$ s; (b) $1{,}5 \times 10^2$ s; (c) $2{,}0 \times 10^2$ s
13.37 Usando as equações do Exercício 13.35 resulta
(a) $2{,}5 \times 10^2$ min; (b) $4{,}9 \times 10^2$ min..
13.39 (a) $2{,}74 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}; (b) $k = 8{,}8 \times 10^{-2}$ s^{-1}
13.41 $2{,}4 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}
13.43 $2{,}5 \times 10^9$ L·mol^{-1}·s^{-1}
13.45 $k = 9{,}2 \times 10^{-4}$ s^{-1}
13.47 $2\ ICl + H_2 \rightarrow 2\ HCl + I_2$; HI é somente o intermediário
13.49 A primeira reação elementar é a que controla a velocidade porque é o passo mais lento. A segunda reação elementar é mais rápida e não afeta a ordem total da reação.
velocidade = $k[NO][Br_2]$
13.51 velocidade = $k_3\,(k_2/k_2')(k_1/k_1')^{1/2}[CO][Cl_2]^{3/2} = k[CO][Cl_2]^{3/2}$
13.53 Se o mecanismo (a) for correto, a lei de velocidades deveria ser velocidade = $k[NO_2][CO]$. Esta expressão não concorda com os resultados experimentais. O mecanismo (b) tem velocidade = $k[NO_2]^2$ do passo lento. O passo 2 não influencia a velocidade total, mas é necessário para atingir a reação correta total; então, este mecanismo concorda com os dados experimentais. O mecanismo (c) não está correto, como visto na expressão da velocidade para o primeiro passo, velocidade = $k[NO_3][CO]$; a expressão experimental não contém [CO].
13.55 (a) No equilíbrio, as *velocidades* das reações direta e inversa são iguais. Entretanto, as *constantes de velocidade* são características das reações e não mudam com o tempo. (b) Para uma reação reversível, $K_c = k$ (direta)/ k (inversa). Portanto, se K_c é maior, k (direta) > k (inversa).
13.57 (a) 0,676; (b) endotérmica; (c) Aumentando a temperatura, aumentará a constante de velocidade da reação com a barreira de ativação maior em relação à reação com barreira de energia menor. Esperamos que a velocidade da reação direta cresça muito mais substancialmente que a da reação inversa neste caso. k aumentará mais que k' e, conseqüentemente, a constante de equilíbrio K crescerá.
13.59 3×10^6
13.61 $E_{a,\ catalisador} = 81$ kJ·mol^{-1}
13.63 (a) $3{,}3 \times 10^{-3}$ (mol O_2)·L^{-1}·s^{-1}; (b) $3{,}3 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}·s^{-1}

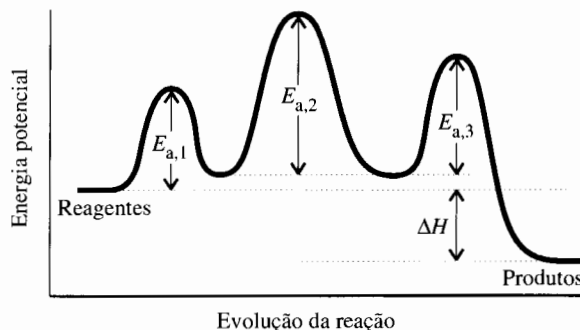
13.65 A reação é de primeira ordem em C_4H_9Br, de ordem zero em OH^- e de primeira ordem no total.
13.67 $8{,}0 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}·s^{-1}
13.69 (a) 15 L·mol^{-1}·h^{-1}; (b) 10 L·mol^{-1}·h^{-1} (1 algarismo significativo)
13.71

13.73 0,75 µg
13.75 (a) Se o passo 2 é o passo lento, se o passo 1 é um equilíbrio rápido, e se o passo 3 é também rápido, então nossa lei de velocidades proposta será: velocidade = $k_2[N_2O_2][H_2]$.
Consideramos o equilíbrio do passo 1:

$$k_1[NO]^2 = k_1'[N_2O_2]$$

$$[N_2O_2] = \frac{k}{k_1'}[NO]^2$$

Substituindo na nossa lei de velocidades proposta, temos

$$\text{velocidade} = k_2\left(\frac{k_1}{k_1'}\right)[NO]^2[H_2] = k[NO]^2[H_2]$$

onde $k = k_2(k_1, k_1')$. A suposição feita anteriormente reproduz a lei de velocidades observada; portanto, o passo 2 é o passo lento.
(b)

13.77 (a) 74 kJ·mol^{-1}; (b) $k \approx 1{,}4 \times 10^{-3}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
13.79 (a) ClO é o intermediário da reação e Cl é o catalisador. (b) Cl, ClO, O, O_2; (c) O passo 1 é o iniciador; o passo 2 é o propagador. (d) $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$
13.81 velocidade (0 min) = $1{,}01 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}·min^{-1};
velocidade (5 min) = $6{,}07 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}·min^{-1};
velocidade (10 min) = $3{,}65 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}·min^{-1};
velocidade (15 min) = $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}·min^{-1};
velocidade (20 min) = $1{,}3 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}·min^{-1};

velocidade (30 min) = $4{,}8 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}·min^{-1};
reação de primeira ordem; $k = 0{,}101$ min^{-1}

13.83 Para uma reação de terceira ordem, $t_{1/2}$= constante/$[A_0]^2$. (a) Para a primeira meia-vida, $t_{1/2}$ = constante/$[A_0]^2 = t_1$. (b) Para a segunda meia-vida, $t_{1/4} = t_2 = 4t_1$ de forma que o tempo total é $t_1 + t_2 = t_1 + 4t_1 = 5t_1$. (c) $t_{1/16}$ requer $t_3 = 16t_1$ e $t_4 = 64t_1$, de forma que $t_{1/16} = 85t_1$ pelo mesmo processo realizado em (b).

13.85 Consideremos, por exemplo, A → B. Supondo que a reação seja de primeira ordem em ambas as direções:
velocidade (direta) = k[A] e velocidade (inversa) = k' [B]. No equilíbrio, velocidade (direta) = velocidade (inversa), logo $k[A] = k'[B]$, ou $k[A] = k'([A]_0 - [A])$, ou $(k + k')[A] = k'[A]_0$, ou $[A] = (k'/(k + k'))[A]_0$, que não é 0. A concentração de reagentes cai até o valor do equilíbrio e depois permanece constante naquele valor.

13.87 (a) iniciação: $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl$; propagação:
$Cl + CH_4 \rightarrow CH_3Cl + H$, $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$;
terminação: $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$, $H + H \rightarrow H_2$,
$H + Cl \rightarrow HCl$. (b) CH_3Cl e HCl

13.89 $\Delta H_r° = +9{,}8$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = 15$ J·K^{-1}·mol^{-1}

13.91 A velocidade é determinada pela área da superfície do catalisador e não por concentrações ou pressões dos reagentes.

13.93 A reação global é
$ClO^- + I^- \rightarrow IO^- + Cl^-$.

(b) velocidade $= \dfrac{k_2 k_1 [ClO^-][I]}{k_1' \ [OH^-]}$

(c) Sim, a velocidade será dependente do pH da solução. (d) Se a reação é levada em um solvente orgânico, então H_2O não é mais o solvente e sua concentração deve ser incluída nos cálculos da constante de equilíbrio de HClO:

$$\text{velocidade} = \frac{k_2 k_1 [OCl^-][I^-][H_2O]}{k_1' \ [OH^-]}$$

A velocidade da reação mostrará uma dependência com a concentração da água, que é ocultada quando a reação é realizada usando a água como solvente.

Capítulo 14

14.1 (a) rutênio; (b) lítio; (c) índio; (d) iodo

14.3 (a) cobalto; (b) cobalto; (c) sódio; (d) oxigênio

14.5 iodo < bromo < cloro

14.7 cloro

14.9 telúrio

14.11 (a) K^+; (b) Na^+; (c) Tl^+

14.13 (a) $2\ K(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ KH(s)$

14.15 (a) salina; (b) molecular; (c) molecular; (d) metálica

14.17 (a) ácida; (b) anfotérica; (c) ácida; (d) básica

14.19 (a) CO_2; (b) SO_2; (c) B_2O_3

14.21 (a) $C_2H_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2C{=}CH_2(g)$; número de oxidação de C em $C_2H_2 = -1$; de C em $H_2C{=}CH_2 = -2$; o carbono foi reduzido;
(b) $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$;
(c) $BaH_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2 + 2\ H_2(g)$

14.23 $\Delta H_r° = +206{,}10$ kJ·mol^{-1}; $\Delta S_r° = +214{,}62$ J·K^{-1}·mol^{-1};
$\Delta G_r° = +142{,}12$ kJ·mol^{-1}

14.25 (a) 532 L de H_2; (b) 428 mL de H_2O

14.27 (a) $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{luz}} 2\ HCl(g)$;
(b) $H_2(g) + 2\ Na(l) \xrightarrow{\Delta} 2\ NaH(s)$;
(c) $P_4(s) + 6\ H_2(g) \rightarrow 4\ PH_3(g)$;
(d) $Cu(s) + H_2(g) \rightarrow$ nenhuma reação

14.29 O lítio é o único elemento do Grupo 1 que reage diretamente com o nitrogênio para formar nitreto de lítio;
$6\ Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2\ Li_3N(s)$. O lítio reage com oxigênio para formar principalmente o óxido: $4\ Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ Li_2O(s)$. Os outros membros do grupo formam principalmente peróxido ou superóxido. O lítio exibe uma relação diagonal que é comum aos primeiros membros de um grupo. Muitos dos compostos de lítio são similares aos compostos de Mg. Esta similaridade está relacionada com o raio iônico pequeno do Li^+, 58 pm, que é próximo do raio iônico do Mg^{2+}, 72 pm, mas substancialmente menor que o do Na^+, 102 pm.

14.31 (a) $4\ Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ Li_2O(s)$;
(b) $6\ Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2\ Li_3N(s)$;
(c) $2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$;
(d) $4\ KO_2(s) + 2\ H_2O(g) \rightarrow 4\ KOH(s) + 3\ O_2(g)$

14.33 7,15 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

14.35 $Mg(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2(g)$

14.37 (a) $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$; (b) −57,33 kJ·mol^{-1}

14.39 Be é o agente redutor mais fraco; Mg é o mais forte, mas mais fraco que os membros remanescentes do grupo, que têm aproximadamente a mesma força redutora. Esta tendência está relacionada com o raio iônico pequeno do íon Be^{2+}, 27 pm; seu forte poder de polarização introduz um caráter muito covalente aos seus compostos. Então, Be atrai elétrons muito fortemente e não os libera tão facilmente quanto os outros membros do grupo. Mg^{2+} é um íon pequeno também, 58 pm, de forma que o mesmo raciocínio pode ser aplicado a ele, mas de forma menos extensa. Os íons remanescentes do grupo são consideravelmente maiores, liberando elétrons mais facilmente, e são melhores agentes redutores.

14.41 (a) $2\ Al(s) + 2\ OH^-(aq) + 6\ H_2O(l) \rightarrow$
$2\ [Al(OH)_4]^-(aq) + 3\ H_2(g)$;
(b) $Be(s) + 2\ OH^-(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(aq) + H_2(g)$
A similaridade destas duas reações demonstra a relação diagonal entre Be e Al.

14.43 (a) $Mg(OH)_2(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$;
(b) $Ca(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$;
(c) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} BaO(s) + CO_2(g)$

14.45 (a) :C̈l—Be—C̈l:; (b) 180°; (c) *sp*

14.47 (a) $\Delta H_r° = +178{,}3$ kJ·mol^{-1},
$\Delta S_r° = +160{,}6$ J·K^{-1}·mol^{-1}; (b) 1.110 K

14.49 $4\ Al^{3+}$(fundido) + $6\ O^{2-}$(fundido) + 3 C(s,gr) →
$4\ Al(s) + 3\ CO_2(g)$

14.51 (a) $B_2O_3(s) + 3\ Mg(l) \xrightarrow{\Delta} 2\ B(s) + 3\ MgO(s)$;
(b) $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ AlCl_3(s)$;
(c) $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Al_2Cl_3(s)$

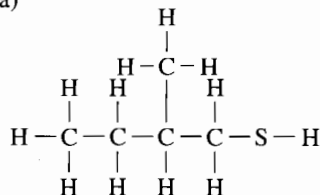
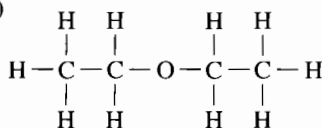
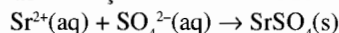
14.53 (a) O hidrato de $AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, funciona como desodorante ou antitranspirante. (b) Corindo, α-alumina, é usado como um abrasivo em lixas. (c) $B(OH)_3$ é um anti-séptico e inseticida

14.55 $2{,}7 \times 10^5$ g Al

14.57 (a) +0,743 V; (b) não

AUTOTESTES B

Fundamentos

A.1B 6,8 J
A.2B 1,52 kJ
B.1B $3,76 \times 10^{22}$ atoms
B.2B (a) 8 prótons, 8 nêutrons, 8 elétrons;
(b) 92 prótons, 144 nêutrons, 92 elétrons
C.1B (a)

(b)

C.2B Enxofre é um não-metal, então tende a formar ânions. Pertence ao Grupo 16. Como 16 – 18 = –2, pode-se esperar que forme ânions S^{2-}. (b) Potássio é um metal, então tende a formar cátions. Pertence ao Grupo 1, e forma o cátion K^+.
C.3B (a) Li_3N; (b) $SrBr_2$
D.1B (a) ácido fosfórico; (b) $HClO_3$
D.2B (a) cloreto de ouro(III); (b) sulfeto de cálcio; (c) óxido de manganês(III)
D.3B (a) tricloreto de fósforo; (b) trióxido de enxofre; (c) ácido hidrobrômico
D.4B (a) $Cs_2S{\cdot}4H_2O$; (b) Mn_2O_7; (c) H_2S; (d) S_2Cl_2
D.5B (a) pentano; (b) ácido carboxílico
E.1B $1,89 \times 10^{24}$ moléculas
E.2B $2,0 \times 10^2$ mol de Al
E.3B 63,55 $g{\cdot}mol^{-1}$
E.4B (a) 94,11 $g{\cdot}mol^{-1}$; (b) 286,15 $g{\cdot}mol^{-1}$
E.5B 13,5 mol de $Ca(OH)_2$
E.6B 90 g
F.1B 88,1% de C; 11,9% de H
F.2B 63,50% de Ag
F.3B 6,48 mol de C; 11,7 mol de H; 0,650 mol de O
F.4B 1,162 mol de O; 1,162 mol de S; 2,324 mol de F; SOF
F.5B $C_2H_2O_4$
G.1B Na_2SO_4(aq) 0,312 M
G.2B $1,45 \times 10^{-3}$ mol de moléculas de uréia
G.3B 0,563 g
G.4B 7,12 mL
G.5B $2,62 \times 10^{-6}$ L (2,62 μL)
G.6B 1,08 mol de CH_3OH; 2,22 mol de H_2O; $x_{CH_3OH} = 0,327$; $x_{H_2O} = 0,673$
G.7B 0,300 $mol{\cdot}kg^{-1}$
G.8B 1,90 $mol{\cdot}kg^{-1}$
G.9B 0,421 $mol{\cdot}kg^{-1}$
H.1B $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$
I.1B (a) não-eletrólito, não conduz eletricidade; (b) eletrólito forte; conduz eletricidade
I.2B $3\,Hg_2^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \rightarrow (Hg_2)_3(PO_4)_2(s)$
I.3B soluções de sulfato de sódio e nitrato de estrôncio: $Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow SrSO_4(s)$
J.1B (a) nem ácido, nem base; (b) ácido; (c) ácido; (d) base
J.2B CH_3NH_2 é uma base fraca e torna-se somente parcialmente protonada em água. Portanto, a concentração de íons OH^- em uma solução de CH_3NH_2(aq) 0,1 M é somente uma fração de 0,1 $mol{\cdot}L^{-1}$
J.3B $3\,Ca(OH)_2(aq) + 2\,H_3PO_4(aq) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,H_2O(l)$
J.4B (a) anfotérico; (b) ácido; (c) ácido
K.1B Cu^+ é oxidado; I_2 é reduzido
K.2B (a) +4; (b) +3; (c) +5
K.3B O número de oxidação de S vai de +6 em H_2SO_4 a +4 em SO_2, então o agente oxidante é H_2SO_4. O número de oxidação de I vai de –1 em NaI a +5 em $NaIO_3$, então o agente redutor é NaI.
K.4B $2\,Ce^{4+}(aq) + 2\,I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2\,Ce^{3+}(aq)$
L.1B (a) 2 mol $N_2(g) \simeq$ 3 mol $O_2(g)$; (b) 2 mol $N_2(g) \simeq$ 1 mol $O_2(g)$
L.2B 50 mol de átomos de Fe
L.3B 0,396 kg
L.4B H_2SO_4(aq) 0,194 M
M.1B 10 kg Fe
M.2B 84%
M.3B (a) amônia; (b) 25,6 kg de uréia; (c) 3,3 kg de $CO_2(g)$
M.4B $C_9H_8O_4$

Capítulo 1

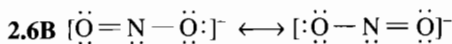
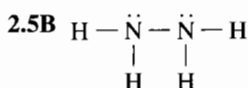
1.1B 3,05 m
1.2B $4,11 \times 10^3$ K
1.3B $3,2 \times 10^{-19}$ J
1.4B $4,4 \times 10^{-7}$ m
1.5B $2,1 \times 10^{-34}$ m
1.6B $2,6 \times 10^{-38}$ $m{\cdot}s^{-1}$
1.7B 14,8 nm
1.8B 434 nm, linha violeta
1.9B 0,37
1.10B número de orbitais na camada = n^2
1.11B $3p$
1.12B $1s^22s^22p^63s^2$
1.13B $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$
1.14B Tipicamente, a energia de ionização diminui descendo em um grupo. Entretanto, o gálio, diferentemente do alumínio, tem elétrons $3d$ internos. Os elétrons $3d$ são menos penetrantes que os elétrons s ou p e então menos efetivos na blindagem dos elétrons $4p$ do gálio que são mais externos do que os elétrons mais internos s e p. Por esta razão, a carga nuclear efetiva aumenta mais do que o esperado e, correspondentemente, o elétron $4p^1$ está mais fortemente ligado. O efeito compensa a característica periódica quando se desce no grupo.
1.15B No flúor, elemento do Grupo 17, um elétron adicional preenche a vacância única na camada de valência; a camada agora tem a configuração de gás nobre do neônio e está completa. No neônio, um elétron adicional poderia começar uma nova camada, que estaria mais distante da atração do núcleo.

Capítulo 2

2.1B KCl, porque o íon cloreto tem um raio menor
2.2B (a) $[Ar]3d^5$; (b) $[Xe]4f^{14}5d^{10}$
2.3B $[Kr]4d^{10}5s^25p^6$; mesma configuração que o xenônio
2.4B H—Br:
o Br possui 3 pares isolados, e OH^+ nenhum

2.5B $H-\ddot{N}-\ddot{N}-H$

```
H — N — N — H
    |   |
    H   H
```

2.6B $[\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{O}:]^- \longleftrightarrow [:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}]^-$

2.7B 0, +1, –1 são respectivamente as cargas formais dos 3 átomos de oxigênio (esquerda para a direita) na primeira estrutura de Lewis mostrada no Exemplo 2.4

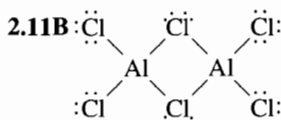
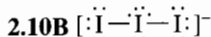
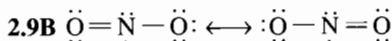
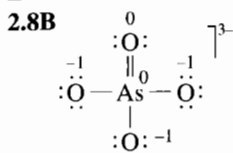
2.8B

```
          0
         :O:      ]3–
   –1    ||0    –1
   :O — As — O:
          |
         :O: –1
```

2.9B $\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}$

2.10B $[:\ddot{I}-\ddot{I}-\ddot{I}:]^-$

2.11B

```
:Cl      Cl      Cl:
    \   /  \   /
     Al      Al
    /   \  /   \
:Cl      Cl      Cl:
```

Um átomo de cloro na molécula $AlCl_3$ doa um par de elétrons para um átomo de Al em uma segunda molécula de $AlCl_3$, e um átomo de Cl na segunda molécula doa um par de elétrons ao Al da primeira.

2.12B (a)

2.13B CaS

2.14B N═O, pois as ligações múltiplas são mais curtas que as ligações simples entre os mesmos dois elementos.

Capítulo 3

3.1B trigonal planar

3.2B (a) trigonal planar; (b) angular

3.3B (a) tetraédrica; (b) angular; (c) AX_2E_2

3.4B quadrado planar

3.5B (a) não-polar; (b) polar

3.6B (a) três σ, nenhuma π; (b) duas σ, duas π

3.7B Duas ligações σ formada dos orbitais híbridos C2*sp* e O2p_z em um arranjo linear; duas ligações π, uma entre o orbital C2p_x e O2p_x sobre um oxigênio; outras três entre os orbital C2p_y e O2p_y sobre o outro oxigênio

3.8B (a) octaédrico; (b) quadrado planar; (c) sp^3d^2

3.9B O átomo de carbono do grupo CH_3 é um hibridizado sp^3 e forma quatro ligação σ com ângulos de ligação de cerca de 109,5°. Os outros dois carbonos são hibridizados sp^2; cada um forma três ligações σ e uma ligação π (de um para o outro); os ângulos de ligação são cerca de 120°

3.10B $(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\pi_x)^2(2p\pi_y)^2(2p\sigma)^2(2p\pi_x{}^*)^1$, ordem de ligação = $2\frac{1}{2}$

3.11B tipo p

Capítulo 4

4.1B 10,3 m

4.2B 13 kPa

4.3B $8,4 \times 10^4$ Pa

4.4B 25 cm^3

4.5B $1,49 \times 10^3$ mmHg

4.6B 4,8 mol

4.7B 24,6 $L \cdot min^{-1}$

4.8B 0,259 atm

4.9B 12 L

4.10B 146 $g \cdot mol^{-1}$

4.11B 147 g

4.12B 10,5 atm

4.13B 20 s

4.14B 681 $m \cdot s^{-1}$

4.15B 4,7 atm

Capítulo 5

5.1B 1,1-dicloroeteno

5.2B CHF_3 é polar, enquanto que CF_4 é não-polar. Pode-se esperar que as interações dipolo-dipolo resultem em ponto de ebulição alto para CHF_3. Por outro lado, CF_4 tem mais elétrons que CHF_3 e forças de London mais fortes, o que nos levaria a prever um ponto de ebulição mais alto para CF_4. Como experimentalmente CHF_3 tem um ponto de ebulição mais alto, as interações dipolo-dipolo neste caso, devem ser mais importantes que as forças de London.

5.3B (a) e (c)

5.4B $1,8 \times 10^{-2}$ $N \cdot m^{-1}$

5.5B 6

5.6B 4

5.7B 8,60 $g \cdot cm^{-3}$

5.8B sim

5.9B um (1/8 × 1 íon Cl^- em cada um dos oito vértices, ou, alternativamente, um íon Cl^- no centro de uma cela unitária)

5.10B 4,72 $g \cdot cm^{-3}$

Técnica Principal 3: Difração de raios X

TP3.1B 392 pm

Capítulo 6

6.1B 1,5 kJ

6.2B –285 J

6.3B o sistema perde calor ($q = -160$ J)

6.4B –1,9 kJ

6.5B $w = -4,1 \times 10^2$ J; $\Delta U = +5,9 \times 10^2$ J

6.6B –15 kJ

6.7B 0,26 $J \cdot (°C)^{-1} \cdot g$

6.8B 1,28 $kJ \cdot (°C)^{-1}$

6.9B (a) +30 kJ; (b) 70 kJ

6.10B (a) 356 K, 1,20 kJ; (b) 339 K, 857 J

6.11B 44 $kJ \cdot mol^{-1}$

6.12B 41 $kJ \cdot mol^{-1}$

6.13B $C_5H_{12} + 8\ O_2 \rightarrow 5\ CO_2 + 6\ H_2O$, $\Delta H = -3,54 \times 10^3$ kJ

6.14B –3.346 kJ

6.15B –328,10 kJ

6.16B 11,8 g

6.17B –395,40 kJ

6.18B –333 $kJ \cdot mol^{-1}$

6.19B 2.432 $kJ \cdot mol^{-1}$

6.20B –958 $kJ \cdot mol^{-1}$ CH_4

6.21B –367,8 $kJ \cdot mol^{-1}$

Capítulo 7

7.1B –0,036 $J \cdot K^{-1}$

7.2B +0,68 $J \cdot K^{-1}$

7.3B $+19\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
7.4B $-17,3\ J\cdot K^{-1}$
7.5B $+109\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
7.6B $-38,01\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
7.7B $15\ J\cdot K^{-1}$
7.8B Entropia diferente de zero em $T = 0$ reflete desordem. Tal desordem ocorre quando uma molécula pode se orientar em mais de uma maneira no cristal. No gelo, cada átomo de O está circundado por quatro átomos de H em uma geometria aproximadamente tetraédrica. Há realmente dois tipos de átomos de H, então mais que uma orientação é possível no cristal. Dois dos átomos de H estão ligados ao átomo de O através de ligações σ, enquanto que os outros dois átomos de H pertencem às moléculas de H_2O vizinhas e estão ligadas ao átomo central de O por ligações de hidrogênio.
7.9B (a) Estanho cinza é mais ordenado; ΔS é negativo. (b) Diamante é mais ordenado; ΔS é positivo.
7.10B $-120,64\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
7.11B $+ 96,3\ J\cdot K^{-1}$
7.12B $\Delta S_{tot}° = -418\ J\cdot K^{-1}$; não-espontânea
7.13B $\Delta S = -49,8\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{viz} = +49,8\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{tot} = 0$
7.14B $\Delta S_{tot} = 0$ a 80,1°C
7.15B sim
7.16B (a) $+0,6\ kJ\cdot mol^{-1}$, não-espontânea; (b) $-1,3\ kJ\cdot mol^{-1}$, espontânea
7.17B $+104,5\ kJ\cdot mol^{-1}$
7.18B não; para metilamina, $\Delta G_f° = +32,16\ kJ\cdot mol^{-1}$
7.19B $+2.879\ kJ\cdot mol^{-1}$
7.20B 117,62 kJ
7.21B 574,8 K

Capítulo 8

8.1B $CH_3CH_2CH_3$; Moléculas de duas substâncias têm a mesma massa molar, então o mesmo número de elétrons e forças de London comparáveis. Entretanto, CH_3CHO é polar e experimenta forças dipolo-dipolo.
8.2B 142 Torr
8.3B 66,5°C (real: 64,7°C)
8.4B enxofre rômbico, pois torna-se mais estável em pressão mais alta.
8.5B O CO_2 líquido vaporiza.
8.6B A temperatura crítica parece aumentar com o aumento da capacidade para formar ligações de hidrogênio. NH_3, que forma ligações de hidrogênio, tem uma temperatura crítica maior que CH_4, que não pode formar ligações de hidrogênio. H_2O, por sua vez, tem uma capacidade para formar mais ligações de hidrogênio que NH_3, e tem mesmo uma temperatura crítica mais alta.
8.7B 0,021 mol
8.8B $-2.046\ kJ\cdot mol^{-1}$
8.9B Espera-se uma entalpia de hidratação menos negativa para o Rb^+ que para o Sr^{2+} porque é menos carregado
8.10B 5,2 kPa
8.11B 177,8°C
8.12B 1,00 mol de íons (0,25 mol de íons Co^{3+} e 0,75 mol de íons Cl^-); $i = 4$
8.13B $1,6 \times 10^2\ g\cdot mol^{-1}$ (real: $154,2\ g\cdot mol^{-1}$)
8.14B 2,94 atm
8.15B $10,1\ kg\cdot mol^{-1}$
8.16B (a) 61,8 Torr; (b) 0,765 e 0,235

Técnica Principal 4: Cromatografia
TP4.1B Os valores relativos do fator de capacidade k estarão na mesma ordem das solubilidades: $CuCl_2 > CoCl_2 > NiCl_2$

Capítulo 9

9.1B $+4,05\ kJ\cdot mol^{-1}$
9.2B $+8,96\ kJ\cdot mol^{-1}$; para os reagentes
9.3B $2,2 \times 10^{12}$
9.4B $K = P_{O_2}{}^3/P_{O_3}{}^2$; $K_c = [O_2]^3/[O_3]^2$
9.5B 1,44
9.6B $K_c = 31,9$, $K = 31,9$
9.7B $8,5 \times 10^{-7}$
9.8B $K = 1/P_{O_2}{}^5$
9.9B $5,8 \times 10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$
9.10B $Q = 0,60$; NO_2 tende a aumentar sua pressão parcial
9.11B $0,40\ mol\cdot L^{-1}$ de N_2, $0,90\ mol\cdot L^{-1}$ de H_2
9.12B $0,25\ mol\cdot L^{-1}$
9.13B $0,012\ mol\cdot L^{-1}$ de HCl; $2,2 \times 10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$ de HI; $1,1 \times 10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$ de Cl_2; um pouco de I_2 permanece sólido.
9.14B O equilíbrio tende a deslocar-se para (a) produtos; (b) produtos; (c) reagentes.
9.15B 0,074 atm de N_2; 0,032 atm de H_2; 1,31 atm de NH_3
9.16B Formação do diamante, sólido mais denso, é favorecida.
9.17B favorecido o CO_2
9.18B $8,58 \times 10^4$

Capítulo 10

10.1B (a) H_3O^+; NH_2^-
10.2B (a) ácidos de Brønsted, NH_4^+, H_2CO_3; bases de Brønsted, HCO_3^-, NH_3; (b) ácido de Lewis, H^+; base de Brønsted, HCO_3^-
10.3B H_3O^+ $4,5 \times 10^{-12}$ M; OH^- $2,2 \times 10^{-3}$ M
10.4B 12,89
10.5B $6 \times 10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$
10.6B ácidos mais fortes: (b) $C_5H_5NH^+$; (c) HIO_3
bases mais fortes: (a) NH_2NH_2; (c) ClO_2^-
10.7B (a) base fraca; (b) base forte; (c) base fraca
10.8B CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$
10.9B 1,77
10.10B 10,04; 0,92%
10.11B (a) básica; (b) ácida; (c) neutra
10.12B 5,13
10.13B 7,88
10.14B 7,38
10.15B 6,31
10.16B 0,96
10.17B 1,24
10.18B 4,66
10.19B Com concentrações em $mol\cdot L^{-1}$: $^+NH_3CH_2COOH$, 0,45; Cl^-, 0,50; NH_2CH_2COOH, 0,045; $NH_2CH_2COO^-$, $1,7 \times 10^{-10}$; H_3O^+, 0,045; OH^-, $2,2 \times 10^{-13}$

Capítulo 11

11.1B 5,82
11.2B 3,49
11.3B 0,20:1

11.4B $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$ seria o melhor candidato. NH_4^+/NH_3 também seria aceitável
11.5B 5,65, um aumento de 1,25
11.6B 12,77
11.7B 1,35
11.8B 9,67
11.9B 4,70
11.10B (a) 15 mL; (b) 30 mL; (c) 45 mL
11.11B (a) segunda região tamponante, pH 7,03; (b) segundo ponto estequiométrico, pH 9,94
11.12B $7{,}7 \times 10^{-13}$
11.13B $6{,}3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}
11.14B $3{,}8 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}
11.15B não ($Q_{ps} = 1{,}5 \times 10^{-10} < K_{ps}$)
11.16B AgCl precipita primeiro, em Cl^- $1{,}6 \times 10^{-7}$ M, depois $PbCl_2$ em Cl^- $2{,}8 \times 10^{-3}$ M
11.17B $4{,}3 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}

Capítulo 12

12.1B $5\ H_2SO_3(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow$
$5\ HSO_4^-(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 3\ H_2O(l)$
12.2B $Pb(OH)_3^-(aq) + ClO^-(aq) \rightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq) + OH^-(aq) + H_2O(l)$
12.3B $Mn(s)|Mn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq), Cu^+(aq)|Pt(s)$
12.4B $-3{,}1 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}
12.5B −0,13 V
12.6B sim
12.7B Ag^+; +0,46V; $2\ Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$
12.8B −0,28 V
12.9B $1{,}4 \times 10^{-14}$
12.10B 0,059 V
12.11B (b) zinco
12.12B cátodo, $H_2(g)$; ânodo, $O_2(g)$ e $Br_2(l)$ (com base nos potenciais-padrão, parece que H_2O, e não Br^-, seria oxidado preferencialmente; então, O_2 deveria ser produzido no ânodo. Entretanto, em função do alto sobrepotencial para produção de oxigênio, o bromo também poderia ser produzido).
12.13B 5,99 h

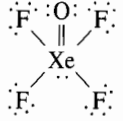
Capítulo 13

13.1B (a) velocidade de desaparecimento de N_2 = 0,575 (mmol de N_2)·L^{-1}·h^{-1}; (b) 0,575 mmol·L^{-1}·h^{-1}
13.2B primeira ordem em C_4H_9Br; ordem zero em OH^-; primeira ordem global
13.3B velocidade de desaparecimento de CO = $k[CO][Cl_2]^{3/2}$; k = 11 L$^{3/2}$·mol$^{-3/2}$·s^{-1}
13.4B 0,087 mol·L^{-1}
13.5B Como ln P varia linearmente com o tempo, a reação deve ser de primeira ordem, $k = 3{,}60 \times 10^{-4}$ s^{-1}
13.6B $7{,}9 \times 10^3$ s
13.7B (a) $1{,}3 \times 10^3$ s; (b) $5{,}0 \times 10^3$ s
13.8B $5{,}6 \times 10^4$ a
13.9B 22 kJ·mol^{-1}
13.10B $2{,}6 \times 10^{-10}$ s^{-1}
13.11B (a) 2, ou bimolecular; (b) 1, ou unimolecular
13.12B velocidade = $(k_1k_2/k_1')\ [AH]^2[B]/[BH^+]$, ou velocidade = $k[AH]^2[B][BH^+]^{-1}$, onde $k = k_1k_2/k_1'$
13.13B (a) Ele muda a velocidade, pois muda o caminho da reação. A concentração de um catalisador homogêneo aparece na lei de velocidades. (b) Não tem efeito.

Capítulo 14

14.1B O hidrogênio é um não-metal e aparece como gás diatômico, em temperatura ambiente e pressões comuns bem como bem abaixo desta. Pode formar um ânion bem como um cátion e tem uma energia de ionização alta.
14.2B O íons Ca^{2+}, pequeno e altamente carregado, pode interagir fortemente com seus vizinhos. Tal interação traz rigidez à estrutura dos materiais.

Capítulo 15

15.1B $2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$
$2\ F_2(g) + 4\ e^- \rightarrow 4\ F^-(aq)$
Global:
$2\ H_2O(l) + 2\ F_2(g) \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ F^-(aq)$
$E° = 1{,}64$ V e $\Delta G_r° = -633$ kJ·mol^{-1}
15.2B Ligação de hidrogênio forte entre H_2SO_4 e H_2O leva à contração do volume.
15.3B $HBrO_4$
15.4B F O F / Xe / F F (pirâmide quadrada)

Capítulo 16

16.1B A densidade aumenta da esquerda para a direita através de uma linha, então cai outra vez nos últimos poucos elementos. A densidade cresce descendo em um grupo.
16.2B A reação é
$6\ Hg(l) + 2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) \rightarrow 3\ Hg_2^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l) + 2\ NO(g)$. $E° = +\ 0{,}17$ V
16.3B (a) sulfato pentaaminobromocobalto(III); (b) $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$
16.4B $[Co(H_2O)_6]Cl_3$
16.5B (a) ligação; (b) hidratação
16.6B (b, d) não-quiral, (a,c) quiral; pares não-enantioméricos
16.7B 392 kJ·mol^{-1}
16.8B (a) $t_{2g}^6e_g^1$(1); (b) $t_{2g}^5e_g^2$(3)
16.9B (a), pois CN^- é um ligante de campo mais forte que NH_3
16.10B Ambos são paramagnéticos e têm dois elétrons desemparelhados.

Capítulo 17

17.1B rádio-228
17.2B $^{228}_{89}Ac$
17.3B (a) lítio-7; (b) boro-11
17.4B (c)
17.5B (a) $^{11}_{5}B$; (b) $^{246}_{96}Cm$
17.6B 3,6 μg
17.7B $\dfrac{5{,}73 \times 10^3\ a}{\ln 2} \times \ln\left(\dfrac{14.000}{18.400}\right) = 2{,}3 \times 10^3 a$